UNIVERSITÉ DE PROVENCE

# THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR

LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

**Gérard DOUBLE**
Ingénieur-Chimiste U. A. M.
Licencié ès Sciences

## Utilisation de programmateurs pour l'étude des réactions entre gaz et liquides

## (Absorption du dioxyde de carbone par des solutions d'hydroxyde de potassium)

Soutenue le 15 Décembre 1975 devant la Commission d'Examen :

*Président* : G. CARPÉNI

*Examinateurs* : A. GUILLEMONAT
M. LAFFITTE
J. HURWIC

*Numéro d'ordre C. N. R. S.* : A o 12226

UNIVERSITÉ DE PROVENCE

# THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR

LE TITRE DE

## DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

**Gérard DOUBLE**

Ingénieur - Chimiste U. A. M.

Licencié ès Sciences

# Utilisation de programmateurs pour l'étude des réactions entre gaz et liquides

## (Absorption du dioxyde de carbone par des solutions d'hydroxyde de potassium)

Soutenue le 15 Décembre 1975 devant la Commission d'Examen :

*Président* : G. CARPÉNI

*Examinateurs* : A. GUILLEMONAT
M. LAFFITTE
J. HURWIC

*Numéro d'ordre C. N. R. S. :*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse de Docteur-Ingénieur a été préparée au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Provence sous la direction de Monsieur le Professeur G. CARPÉNI .

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à Monsieur le Professeur CARPÉNI toute la gratitude que je dois à un Maître bienveillant qui m'a toujours encouragé et soutenu dans mes entreprises .

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur J. HURWIC pour les conseils qu'il m'a prodigués dans la rédaction de cette thèse .

Je remercie également Monsieur le Professeur GUILLEMONAT , Directeur de l'Ecole de Chimie, et Monsieur le Professeur LAFFITTE, qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse .

J'espére que le travail que je présente ici apportera sa contribution à l'étude des réactions en solution .

Gérard DOUBLE

# TABLE DES MATIERES

PAGES

- INTRODUCTION ..... 4

1ère PARTIE

LE PROGRAMMATEUR POUR REACTIONS ENTRE LIQUIDES 7

CHAPITRE I - DESCRIPTION GENERALE 8

I - 1 - FONCTIONS ELEMENTAIRES 8

I - 1 - a - Base de temps 9

I - 1 -b - Fonctions élèmentaires complexes 9

I - 1 - c - Fonction injection pompage 9

I - 1 - d - Fonction inscription des résultats 11

CHAPITRE II - UTILISATIONS COURANTES 13

II - 1 - MICROTITRAGES 13

II - 2 - DILUTION A VOLUME CONSTANT 14

II - 2 - a - Formules de récurrence 15

II - 2 - b - Précision des dilutions 16

II - 3 - EVOLUTION DES EQUILIBRES INSTABLES 18

II - 3 - a - Dilution de KOH 4 M 18

II - 3 - b - TITRAGE DE $(UO_2)$ $(NO_3)2$ PAR NaOH 18

CHAPITRE III - APPAREILLAGE EXPERIMENTAL 20

III - 1 - ENCEINTE THERMOSTATEE 20

III - 2 - APPAREILS DE MESURE 22

III - 3 - LE PROGRAMMATEUR 23

III - 3 - a - Tiroir d'alimentation 23

III - 3 - b - Tiroir ordinateur 24

III - 3 - c - Tiroir compteur 25

III - 3 - d - Tiroir distributeur 25

III - 4 - PLANS DE CABLAGE

PAGES

CHAPITRE IV - MISE EN OEUVRE D'UN PROGRAMME 37

IV - 1 - ETALONNAGE DES SERINGUES 37

2 ème PARTIE

LE PROGRAMMATEUR POUR REACTIONS ENTRE GAZ ET LIQUIDES
( BURETTE A GAZ ) 39

INTRODUCTION 40

CHAPITRE V - DESCRIPTION DE L'APPAREIL 41

V - 1 - PRINCIPE DE LA BURETTE A GAZ 41

V - 2 - FONCTIONNEMENT 43

V - 2 - a - En injection 43

V - 2 - b - En pompage 45

V - 2 - c - Sous des pressions différentes de 1 bar 46

CHAPITRE VI - ENVIRONNEMENT DU PROGRAMMATEUR 47

VI - 1 - VASES A REACTION 47

VI - 2 - REGULATEUR DE PRESSION 49

VI - 3 - ELECTRODES SPECIALES POUR LES MESURES DE pH 51

VI - 3 - a - Electrode de verre 51

VI - 3 - b - Jonction liquide entre la demi pile au calomel et le vase à réaction 52

CHAPITRE VII - ETUDES DE LA CINETIQUE DE L'ABSORPTION D'UN GAZ 55

CHAPITRE VIII - MISE EN OEUVRE D'UNE EXPERIENCE 56

VIII - 1 - ETALONNAGE 57

VIII - 2 - INFLUENCE DE LA VARIATION DU VOLUME ACTIF SUR LE VOLUME DE GAZ INJECTE A CHAQUE CYCLE 57

CHAPITRE IX - PLAN DE CABLAGE 58

PAGES

## 3 ème PARTIE

## APPLICATION A L'ETUDE DE L'ABSORPTION A 25 ° C DE $CO_2$ (1 BAR) PAR DES SOLUTIONS DE KOH


61

CHAPITRE X - APERCU THEORIQUE 62

CHAPITRE XI - UTILISATION DE LA BURETTE A GAZ POUR L'ETUDE DE L'ABSORPTION DE $CO_2$ (1 BAR) Par KOH A 25 ° C 68

XI - 1 -CONDITIONS EXPERIMENTALES 68

XI - 1 - a - Les solutions de KOH utilisées 68

XI - 1 - b - Détermination du volume liquide 69

XI - 1 - c - La jonction liquide 69

XI - 1 - d - Les enregistrements 69

XI - 2 - PRECISION DES MESURES 71

XI - 3 - ETALONNAGE DES ELECTRODES 72

XI - 4 - REMARQUES SUR LES COURBES D'ETALONNAGE 74

XI - 5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS POUR L'ABSORPTION DE $CO_2$ 77

CHAPITRE XII - ESSAIS D'INTERPRETATION DU RESEAU CINETIQUE OBTENU 79

- Première branche 79

- Deuxième branche 92

XII - 1 - REMARQUES RELATIVES A L'ENSEMBLE DU RESEAU CINETIQUE 96

CHAPITRE XIII - RESEAU pH = f ($CO_2$ absorbé) 97

XIII - 1 - ETUDE DU RESEAU OBTENU 97

XIII - 2 - CONFIRMATION PAR DILUTION 100

CRITIQUES 103

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES. 104

## - INTRODUCTION -

Le perfectionnement d'une technique de recherche a pour objectif soit la rapidité soit la précision. Suivant le but poursuivi, la priorité est donnée à l'une ou à l'autre de ces directions ; mais dans les deux cas, l'on recherche toujours particulièrement à réduire l'intervention humaine, source de nombreuses erreurs fortuites ou systématiques.

En ce qui concerne la mesure de l'activité des ions hydrogéne, le problème peut être envisagé soit en vue de mesures de controles de routine, c'est le cas de l'industrie ou les résultats doivent être obtenus rapidement et facilement, soit pour de la recherche pure où la notion de facilité céde le pas à la précision.

Cette séparation entre la recherche et l'application tend à s'effacer au niveau des instruments de mesure dont la précision permet actuellement une utilisation dans tous les domaines. Mais, si les enregistreurs que l'on trouve couramment dans le commerce sont d'un usage "recherche ou contrôle", il n'en est pas de même pour la conduite des expériences dont la diversité est une entrave à la diffusion d'automates perfectionnés. Cependant, les mesures de pH avec enregistrement étant souvent utilisées pour effectuer des analyses de routine, les constructeurs d'appareillages scientifiques (Metrohm, Radiometer, Philips, Beckmann etc.) ont mis sur la marché depuis une quinzaine d'années des burettes automatiques succeptibles d'être couplées avec des enregistreurs ; tous les systèmes réalisés présentent peu de souplesse dans l'étendue de leurs possibilités et comme nous l'avons indiqué, ils sont conçus pour de simples dosages de routine faits rapidement.

Depuis peu de temps sont apparus des programmateurs universels grâce aux couplages possibles des burettes automatiques avec des ordinateurs, mais cette sorte d'ensemble présente l'inconvénient d'être extrêmement coûteux.

Les recherches poursuivies au laboratoire de Chimie Minérale (de l'Université de Provence) depuis une vingtaine d'années sur les équilibres d'isopolycondensation ou association en chimie ont posé dès leur début des problèmes d'ordre expérimental, en particulier la nécessité de mesures très précises de forces électromotrices dans des milieux où les équilibres mettaient parfois plusieurs heures à s'établir avec, de plus, la possibilité de formation et de redissolution de précipités. Ces problèmes rendaient indispensable la mise en place de mesures automatiques.

L'apparition vers 1960 sur le marché d'enregistreurs suffisamment précis et fiables nous a permis d'envisager la construction de programmateurs adaptés à notre type de recherche. Aprés quelques essais négatifs de collaboration dans ce sens avec des industriels spécialisés en électromécanique, nous avons décidés de construire au laboratoire l'unité de commande automatique nécessaire au développement de nos recherches.

L'habitude que nous avions des mesures de forces électromotrices ainsi que des diverses expériences nécessitées par l'étude des équilibres en solution nous a amené, aprés avoir inventorié toutes les possibilités que devrait avoir un programmateur, à concevoir un appareillage extrêmement souple se prêtant à la programmation de toute sorte d'opérations.

Le prototype réalisé en 1962 a depuis été reproduit à l'usage du laboratoire en une vingtaine d'exemplaires pratiquement identiques (à quelques légères modifications près sur certains pour mieux les adapter à des recherches particulières).

Bien que publiées en 1969, les conclusions faites à l'époque sur les possibilités de ce programmateur ne sont pas encore dépassées [1] :

" Tel qu'il est, notre ensemble n'est pratiquement comparable à aucun des "
" dispositifs disponibles sur le marché, car à notre connaissance, il est le seul à "
" permettre de véritables programmations variées et souples, ses possibilités le "
" placent à la pointe du progrés dans son domaine d'application. "

Nous donnons ici quelques nouveaux aperçus sur les utilisations de cet appareillage.

Cependant, ce programmateur ne permet d'envisager que l'étude des réactions pour lesquelles on injecte un réactif liquide. Il était intéressant d'avoir la possibilité de réaliser avec la même précision, l'étude de réaction employant un réactif gazeux. Afin de combler cette lacune, j'ai,en 1972, conçu et réalisé un appareillage répondant à ce besoin et qui puisse s'adapter au systéme d'enregistrement déjà au point.

Les possibilités qu'offre cette " burette à gaz " automatique se sont révélées encore plus prometteuses que pour le premier appareil. En effet, pratiquement aucune réaction gaz-liquide n'a été étudiée jusqu'à présent dans des conditions de précisions et de commodités comparables à celles que nous réalisons. Nous le montrerons en donnant les résultats que nous avons obtenus dans nos essais sur l'un des exemples les plus classiques et les plus étudiés : l'action de $CO_2$ sur la potasse.

Le double réseau totalement inédit que nous avons tracé, et qui donne simultanément les courbes cinétiques et électrométriques de l'absorption du gaz carbonique par de la potasse à différentes concentrations, nous a permi non seulement de retrouver la plupart des particularités de l'hydratation de la molécule de $CO_2$ , mais encore d'ébaucher une nouvelle technique d'analyse quantitative.

L'environnement nécessaire au fonctionnement de notre burette à gaz, a entrainé la mise au point et l'utilisation d'accessoires également originaux (régulateur de pression, jonction liquide ).

# 1° PARTIE

## LE PROGRAMMATEUR POUR REACTIONS ENTRE LIQUIDES

# CHAPITRE I

## DESCRIPTION GENERALE

Avant d'entrer dans des détails de construction, de fonctionnement et d'applications, examinons succinctement les possibilités que nous voulions donner à notre appareillage.

Décomposant en actions élémentaires le tracé de la courbe relative à une expérience donnée, nous trouvons la répétition un certain nombre de fois de cycles d'opérations élémentaires; d'où une des caractéristiques à donner au programmateur : Permettre de reproduire "N" fois un cycle de fonctions simples, avec la possibilité d'en changer automatiquement la composition, si besoin est, au bout d'un certain nombre de répétitions.

### I - 1 . FONCTIONS ELEMENTAIRES

Elles découlent directement des gestes habituels de l'expérimentateur; Pour un titrage simple, on aura par exemple, pour chaque cycle et successivement :

1° addition d'un réactif

2° agitation du milieu réactionnel

3° mise en équilibre

4° mesure d'une grandeur reliée à l'évolution de la réaction

5° inscription du résultat

La souplesse recherchée réside dans la totale indépendance des fonctions les unes par rapport aux autres; ceci permet une adaptation immédiate à toutes les expériences que l'on peut imaginer quelque soit le nombre de fonctions simples introduites dans un cycle, la durée relative, l'ordre de succession ou leur répétition dans ce même cycle.

Il y a lieu de distinguer 2 sortes de fonctions élémentaires :

Les fonctions élémentaires simples pour lesquelles le programmateur délivre simplement un courant électrique de tension choisie pendant un temps déterminé à divers matériels ( moteurs etc...) et les fonctions élémentaires complexes où l'appareil réalise par lui-même une opération (addition de réactif, inscription du résultat)

I-1-a - Base de temps -

Le tracé point par point d'une courbe simple du type titrage acide-base demande pour être précise une centaine de points (soit O, 5 % en appréciant le demi intervalle). Pour être commodement utilisé, le programmateur doit pouvoir effectuer ce tracé simple dans une journée ou une nuit soit en 10 à 12 heures ce qui donne pour un cycle classique de 4 fonctions (addition + agitation + mise en équilibre + inscription) une durée du cycle de l'ordre de 6 minutes pour une centaine de points/journée.

Nous avons choisi au départ un temps de base de 1 minute 30 qui permet de réaliser au mieux ce programme. Cet intervalle de temps est succeptible d'être multiplié indépendamment pour chaque fonction entre 1 et 960 fois. Comme, d'autre part, le moteur synchrone donnant le temps unité est aisémment remplaçable , il est possible de modifier la base au gré des besoins et en définitive de disposer d'une gamme très étendue.

I-1-b - Fonctions élémentaires complexes.

Celles ci sont au nombre de deux, Injection-pompage et inscription de la mesure.

I-1 -c - Fonction injection-pompage

Les burettes classiques sont remplacées par des seringues en verre (Pyrex ou Schott) calibré. L'une des extrémités de la seringue est applatie en collerette ce qui facilite sa fixation au chassis métallique qui porte le piston ( figure 1). Sur le bout opposé est soudé un tube en verre sur lequel est ajusté un fin capillaire obtenu par étirement d'un tuyau de polythéne et qui amène le liquide dans le vase à réaction. Le piston des seringues en téflon façonné au tour, présente une série de gorges et de lamelles qui en assurent l'étanchéîté. Cependant, pour des tubes de verre de diamétre égal ou supérieur à 30 millimétres, il est nécessaire d'adjoindre un joint torrique en téflon sur la première gorge pour parfaire l'étanchéîté de l'ensemble.

Les coefficients de dilatation du verre et du téflon étant assez différents des variations de température de l'ordre de 3 à 5 degrés risquent de nuire à l'étanchéîté ; il est donc bon de monter et de vérifier les seringues à la température de l'expérience.

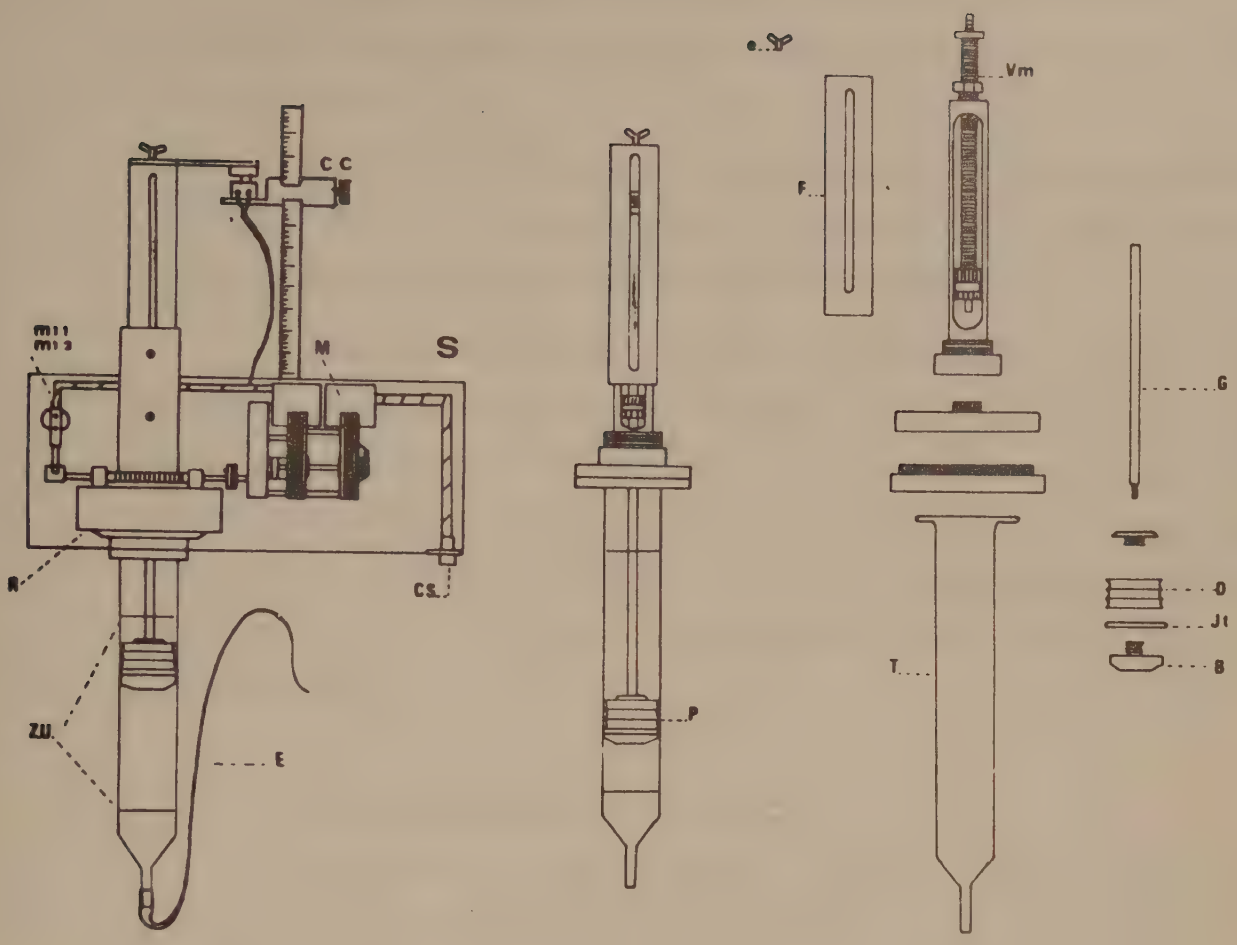



Figure 1

SERINGUE ( ECLATEE ET ASSEMBLEE )

m11, m12 - Minirupteur
R - Réducteur

B - Blocage du joint torique (Téflon)

Jt - Joint torique (Téflon)

D - Piston (Téflon)

G - Tige acier

T - Seringue en verre calibré

Vm - Vis micrométrique

F - Entraînement de la vis micrométrique (aluminium)

S - Chassis (aluminium)

M - Moteur 2 sens de marche 60 tours/minute

Cs - Connecteur de liaison électrique

C. C. Bouton poussoir de changement de seringue
Z.U Zone d'utilisation

E - Effilé en polythéne étiré.

Le piston est mû par une tige filetée avec précision au pas de 0, 5 millimétre entrainée par un engrenage à 1OO dents couplé à un moteur deux sens de marche.

A chaque tour de moteur, l'engrenage avance d'une dent ce qui correspond donc à 1/1OO de tour de la tige filetée, soit un déplacement de 0,005 mm du piston. Suivant le sens de rotation on aura injection ou pompage.

Dans le programmateur, se trouve un système de comptage qui permet au moment choisi, de faire effectuer au moteur d'entrainement un nombre entier de tours, nombre préselectionné et choisi entre 1 et 100. Ceci correspond à un mouvement du piston de 0, 005 mm à 0, 5 mm et donc à un ajout ou un retrait d'un volume de liquide fonction du diamètre de la seringue. Un jeu de seringues de différentes grosseurs permet une très grande lattitude dans le volume mis en jeu ( entre 0, 251. $10^{-}$ et 0, 628 $cm^3$ ) .

I -1-d - Fonction "Inscription des résultats"

Cette fonction, simple à priori, a pour rôle d'envoyer une impulsion électrique dans le mécanisme de pose de la plume ( en général un électro-aimant ) Elle nécessite cependant un montage spécial à l'intérieur du programmateur ; ceci est dû, d'une part aux nécessités de précision de la mesure et, d'autre part au besoin que l'on peut avoir de controler la réalité de l'équilibre thermodynamique du milieu par plusieurs inscriptions successives dans le même cycle.

La très grande impédance des circuits de mesure où entre une électrode de verre implique la nécessité d'éviter tout parasite électrique pendant l'inscription, ce qui ne peut être réalisé qu'en interrompant tous les courants non indispensables.

Comme il est aussi parfois utile de s'assurer que l'équilibre est bien atteint ou que le potentiel est stable, il faut que la plume puisse se poser soit un court instant, soit un certain temps, soit plusieurs fois de suite à des intervalles réguliers. Ces possibilités ont été introduites plus ou moins complètement et de plusieurs façons dans notre programmateur. Dans l'exemplaire que nous utilisons se trouve la réalisation la plus élaborée : un multivibrateur d'Abraham et Bloch donne des impulsions dont on peut choisir l'intervalle entre 30 secondes et 7 minutes et la durée entre 1 seconde et trois minutes grâce à deux contacteurs à 1O positions permettant de faire varier la résistance de fuite des condensateurs de charge et par

voie de conséquence la période et la durée des impulsions que l'on recueille entre les plaques des lampes. Les deux lampes du multivibrateur sont allumées en permanence, mais un relais interrompt la haute tension et court-circuite l'un des condensateurs de charge à travers une résistance : dans ces conditions, le montage ne fonctionne pas. Lorsque le programmateur "active" le relais, durant la fonction élémentaire, "inscription du résultat", le multivibrateur fonctionne suivant la période affichée.

Dans les programmateurs de "série", l'inscription des résultats est obtenue par l'intermédiaire d'un minirupteur et d'un excentrique placé sur le moteur donnant la base de temps, ce qui a pour conséquence une diminution des possibilités de réglage de durée et d'intervalle de la pose de la plume.

La disposition pratique adoptée est celle de tiroirs indépendants enfichables, elle peut elle-même se prêter à plusieurs combinaisons et, surtout à un dépannage quasi instantanné grâce à l'interchangeabilité de l'ensemble des blocs. On peut également interconnecter plusieurs programmateurs les uns avec les autres, et obtenir ainsi, par exemple, comme nous l'avons essayé, l'utilisation de quatre seringues dans un même cycle, chacune d'elles ayant un rôle différent.

Depuis la construction du prototype, une certaine décantation s'est faite dans le sens d'une spécialisation plus poussée, et d'une simplification de certaines possibilités. C'est ainsi que le nombre de fonctions simples a été limité à 5.

Contrairement aux appareils de série dont la description a été donnée en 1969 [1], le modèle que nous présentons ici a conservé toutes les possibilités prévues initialement, il est donc moins spécialisé, ce qui permet une adaptation facile à tous les types de programmes, y compris la commande de programmateurs satellites et, l'utilisation de 24 fonctions simples différentes.

## CHAPITRE II

## UTILISATIONS COURANTES

Avant de donner les détails de construction, montrons quelques-uns des cas d'utilisation les plus courants.

### II-1 - MICROTITRAGES

Les quantités de substances dont on dispose sont parfois minimes et l'on doit pouvoir opérer avec des volumes de solution inférieurs au centimétre cube et correlativement des seringues injectant de très petites quantités de réactifs très concentrés. De très nombreux exemples ont été donné dans plusieurs publications Donnons ici la courbe de titrage aller retour réalisée sur 30 mg de Sérum - Albumine Bovine dans 0, 5 $cm^3$ en utilisant 65, 71 $mm^3$ de réactif pour 290 points expérimentaux (figure 2 ).

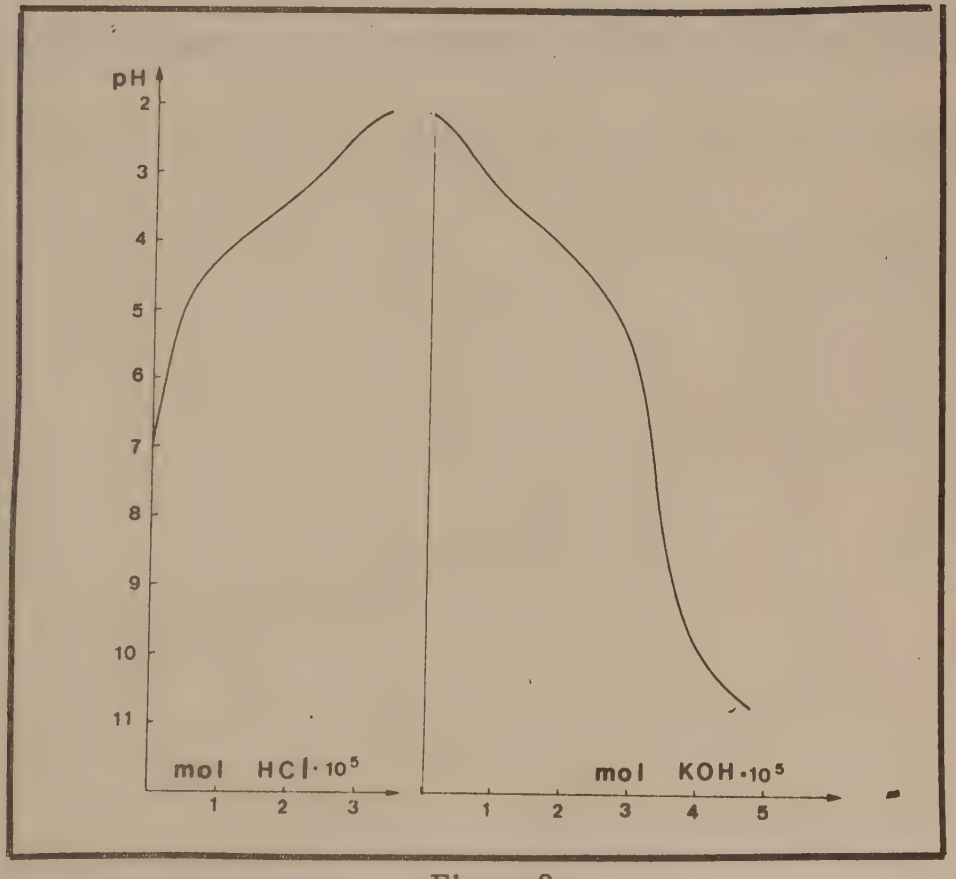



Figure 2

Microtitrage aller-retour de Sérum-albumine bovine

## II - 2 - DILUTION (OU CONCENTRATION ) A VOLUME CONSTANT

L'une des techniques les plus utilisée dans notre laboratoire est basée sur l'établissement de réseaux de titrage à diverses concentrations.
La réalisation de ces courbes peut se faire par titrage direct d'où les courbes $pH = f(x)_C$ (à concentration constante) ; soit par dilution (ou exceptionnellement par concentration) d'où les courbes $pH = f(c)_X$ (à taux de neutralisation constant).

La figure 3 représente un tel réseau de courbe à point isohydrique qui rend aisément compte des deux techniques envisagées. Pour un taux donné, le sens de l'évolution du potentiel est indiqué par les flèches.

Lorsque le domaine de dilution exploré est grand, par exemple de 1 à 1000, plutôt que d'étendre la solution par tranches successives, ce qui est incompatible avec la capacité des vases de mesures utilisés, il est nettement préférable d'opérer à volume constant par injection et pompage consécutifs de volumes égaux, à l'aide de deux seringues identiques, dont l'une contient le diluant et l'autre servant aux prélèvements.

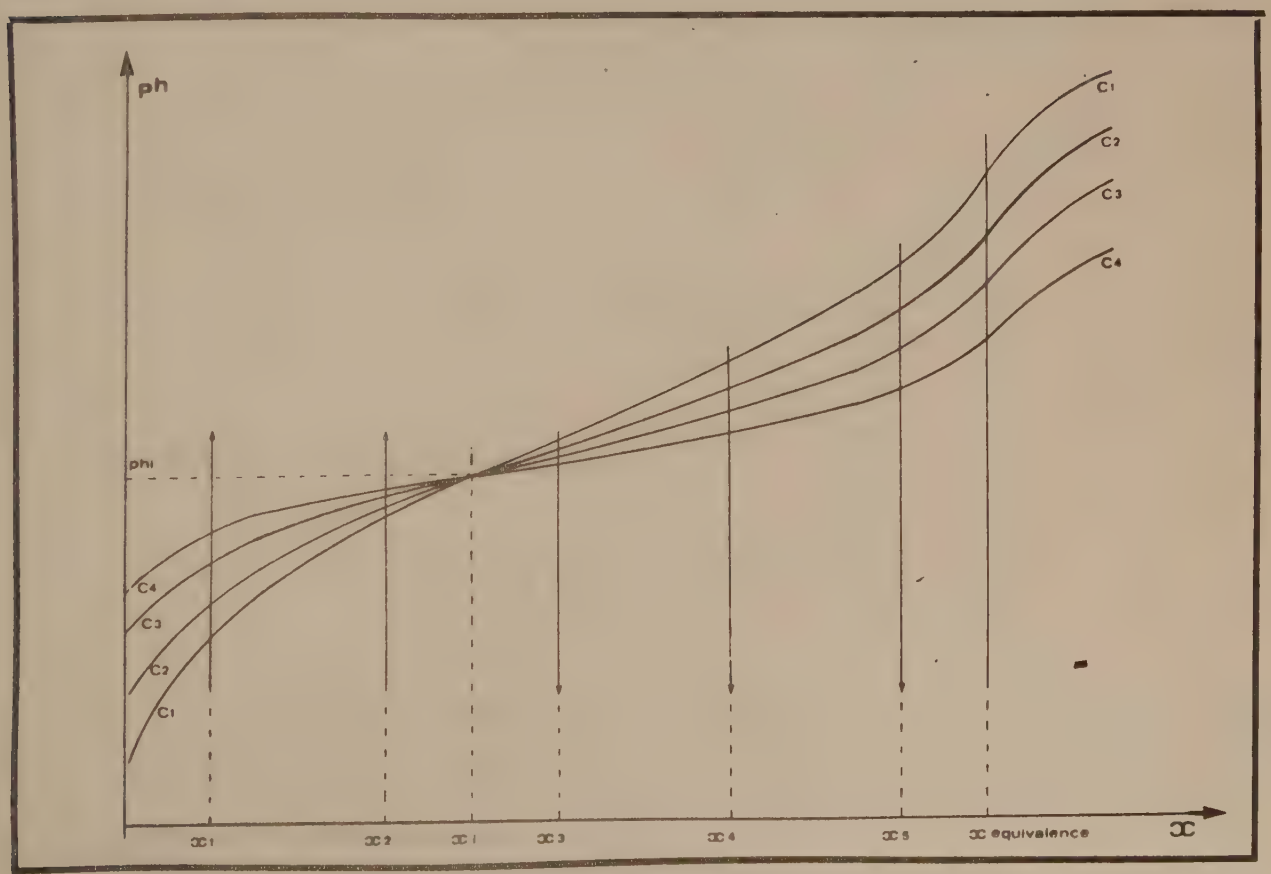



Figure 3

Réseau de courbes de titrage à point isohydrique

Le programmateur permet facilement la réalisation d'une dilution Le cycle élèmentaire comprend : injection - agitation - pompage - déroulement du papier de l'enregistreur - inscription de la mesure -

La finesse de la dilution recherchée fixe les quantités de liquide ajoutés ou enlevés à chaque cycle.

II-2-a - Formules de récurrence

Dans le cas le plus simple de la dilution ;
"A"est le volume initial de solution de concentration $C_o$ et , à chaque cycle, on ajoute et l'on retranche "a" de liquide ;
A la fin du 1er cycle nous avons un volume toujours égal à "A" mais de concentration :

$$C_1 = \frac{C_o}{1 + \frac{a}{A}}$$

au deuxième point :

$$C_2 = \frac{C_o}{(1 + \frac{a}{A})^2}$$

et pour le $n$ iéme point :

$$C_n = \frac{C_o}{(1 + \frac{a}{A})^n} \qquad (1)$$

ou en prenant les logarithmes :

$$\log C_n = \log C_o - n \log (1 - \frac{a}{A}) \qquad (2)$$

La dilution, théorique, se traduira sur l'enregistrement par une droite, la f. e. m. de la pile électrode de verre - électrode au calomel étant également une fonction logarithmique de ( H+)

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \log (H^+) = f ( \log (C_n) )$$

La pente P de cette droite :

$$P = d\,pH / d \log C$$

est égale à 1 pour un acide ou une base forte et 0, 5 pour un acide ou une base faible. On peut concevoir d'autres schémas de dilution par exemple : une variation programmée de la valeur de "a", un pompage plus grand ou plus petit que l'injection etc.... Les formules de récurrence s'établissent aisément.

II - 2 - b - Précision des dilutions

Dans le cas ou l'on effectue des titrages simples, le calcul de la précision de la mesure est tout à fait classique : par contre pour les mesures de dilution, le calcul de l'erreur possible est moins évident.

Nous avons comme formule de récurrence :

$$C_n = C_o \left(1 + \frac{a}{A}\right)^{-n} \qquad (1)$$

La formule générale peut s'écrire $C_n = f(C_o, A, a)$

On a : $$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{f}\left[\left|\frac{\delta f}{\delta C_o}\right|\Delta C_o + \left|\frac{\delta f}{\delta a}\right|\Delta a + \left|\frac{\delta f}{\delta A}\right|\Delta A\right]$$

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{C_o\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n}}\left[\left|\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n}\right|\Delta C_o + \left|-nC_o\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n-1}\cdot\frac{1}{A}\right|\Delta a + \left|-nC_o\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n-1}\frac{a}{A^2}\right|\Delta A\right]$$

soit :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{C_o\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n}}\left[\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n}\Delta C_o + nC_o\left(1+\frac{a}{A}\right)^{-n-1}\cdot\frac{1}{A}\left(\Delta a + \frac{a}{A}\Delta A\right)\right]$$

ou : $$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta C_o}{C_o} + n\left(1-\frac{a}{A}\right)^{-1}\cdot\frac{a}{A}\left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta A}{A}\right)$$

et enfin :

$$\boxed{\frac{\Delta C_n}{C_n} = \frac{\Delta C_o}{C_o} + \frac{n}{\left(\frac{A}{a}+1\right)}\left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta A}{A}\right)} \qquad (3)$$

Les mesures de dilution utilisant les seringues de plus gros diamètre ( 40 mm ) , l'étalonnage de celles-ci est réalisé avec une erreur de l'ordre de $\pm$ 0, 002. $10^{-3}$ $cm^3$ / top pour un jeu de seringues appareillées. En général, le volume initial A de la solution à diluer est mesuré par un certain nombre de tops $N_A$ d'une seringue réservoir. Si $N_a$ est le nombre de tops nécessaire pour réaliser le volume "a" à ajouter ou à retrancher à chaque cycle, nous avons :

$$\frac{dA}{A} \qquad \frac{N_A \; 0,002.10^{-3}}{N_A \; 6,245.10^{-3}} = \frac{da}{a} = \frac{N_a \; 0,002.10^{-3}}{N_a \; 6,245.10^{-3}}$$

$$\simeq 0,3.10^{-3}$$

Pour une dilution de 10 fois, soit $C_n = 0,1 \; C_o$ la formule (1) donne la dépendance entre " n " et $\frac{A}{a}$ :

$C_n = 0,1 \; C_o$

| n | A/a |
|---|---|
| 30 | 129, 89 |
| 4 0 | 173, 22 |
| 50 | 216, 39 |
| 60 | 260, 78 |
| 70 | 303, 88 |

$\frac{n}{1 + \frac{A}{a}} = 0,22292 \neq 0,23$

Le deuxième terme de (3) donne :

$$\frac{n}{(1 + \frac{A}{a})} \left( \frac{da}{a} + \frac{dA}{A} \right) = 0,23 \times 0,6.10^{-3} = 0,15.10^{-3}$$

Il est négligeable devant le premier terme $\frac{d C_o}{C_o}$ qui exprime la précision dans la concentration de la solution initiale, et dont la valeur est déterminée à 0, 5 % prés.

Si nous voulons obtenir une dilution de 100 fois ou de 1000 fois, le calcul précédent montre que les conclusions sont identiques.

## II-3 EVOLUTION DES EQUILIBRES INSTABLES

Deux techniques peuvent être employées : l'une consite à introduire dans le cycle la répétition de l'inscription de la mesure par l'un des processus indiqués, l'autre en effectuant deux courbes dans des conditions identiques mais avec deux temps de base très différents. L'expérience permet d'orienter le choix de la technique la plus judicieuse pour un cas donné. Nous donnons deux exemples :

### II-3-a - Courbe de dilution de KOH 4M

L'électrode de verre répond lentement dans un tel milieu où elle présente une erreur importante.

Dans ce cas, à chaque cycle, on répéte la pose de la plume plusieurs fois pour être certain que l'équilibre est atteint. Le cycle adopté dure 30 minutes et se compose de :

1°/ Injection + agitation : 1 mn 30

2°/ Pompage + agitation + déroulement du papier : 1 mn 30

9 fois { 3°/ Pose de la plume : 1 mn 30

4°/ Déroulement du papier + agitation : 1mn 30

Sur la figure 4 nous donnons le début de l'enregistrement obtenu.

### II-3 -b - Courbe de titrage d'une solution de $(UO_2)(NO_3)_2$ 0, 1M par NaOH

L'addition de Na OH a une solution de nitrate d'uranyle, s'accompagne de la formation de précipité dont la nature évolue avec le pH et au cours du temps, l'allure du processus évolutif permet une approche cinétique du phénomène [37] (Fig. 5)

Les deux courbes données sont réalisées dans des conditions identiques de concentration et de volume, seule la durée du cycle change (15 sec et 48mn)

On pourra trouver dans les thèses et publications du laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Provence de très nombreux exemples d'utilisation du programmateur pour réactions entre liquides.

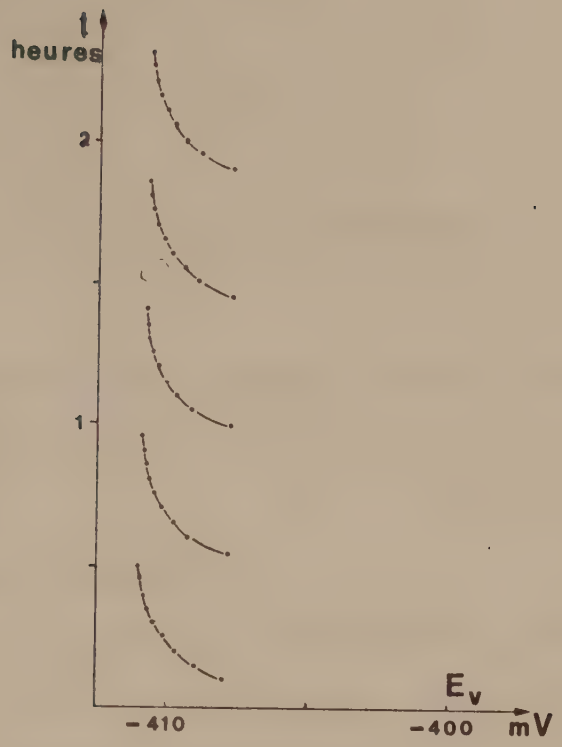



Figure 4

Dilution de KOH 4M avec cinétique de la mise en équilibre

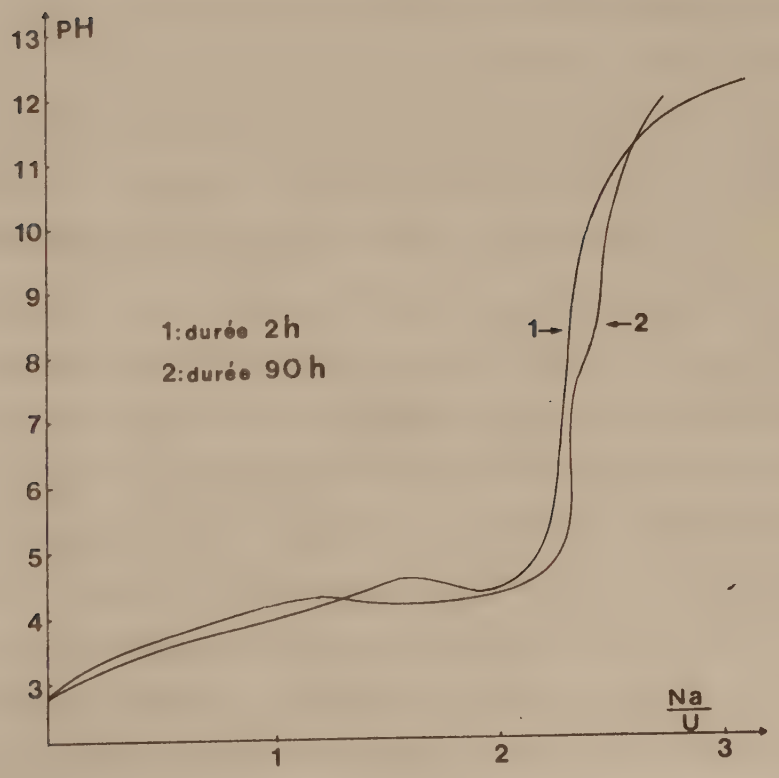



Figure 5

Courbe de titrage d'une solution de $(UO_2)(NO_3)_2$ par Na OH M

# CHAPITRE III

## APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

L'ensemble de l'appareillage est assez complexe et comprend tout un environnement nécessaire à son fonctionnement ; ( fig. 6)

### III-1- ENCEINTE THERMOSTATEE

La majeure partie des données expérimentales est obtenue par la mesure de la force électromotrice d'une pile du type " avec transport " formée classiquement d'électrodes réversibles à hydrogène ou d'électrodes de verre associées à une électrode au calomel saturé

Eh ( Ev ) / solution // jonction liquide / Electrode au calomel

L'on sait que la température joue un rôle très important dans cette chaine de mesure . D'autre part, nous avons vu que les seringues de verre calibrées pouvaient présenter des défauts d'étanchéité dus à la variation de la température ; il est nécessaire de les étalonner et de les utiliser à température fixe, en particulier lorsque les ajouts de solution sont de très petits volumes. Il est donc indispensable d'avoir recours à une enceinte thermostatée pour respecter tous ces impératifs. Deux solutions ont été mises en oeuvre dans le laboratoire :

1° - Des boites de 1 mètre de haut, 80 cm de large et 50 cm de profondeur panneau avant tout entier est en glace Sécurit et peut coulisser facilement vers le haut ( grâce à des contre-poids) dégageant largement l'intérieur de la cage. Des ouvertures sur les côtés permettent l'entrée des différents fluides.

La régulation de la température à l'intérieur est obtenue par la conjugaison d'un apport de froid permanent et d'un apport de chaud régulé, en tout ou rien par un systéme classique thermomètre à contact et résistance chauffante avec brassage par ventilateur. L'expérience et la théorie nous ont montré qu'une bonne régulation était obtenue lorsque l'apport de froid était juste un peu plus que suffisant et les résistances électriques de chauffage de très faible capacité calorifique et à basse température, (elles sont réalisées en bobinant du fil résistant sur des cannes de verre réparties dans la cage.)

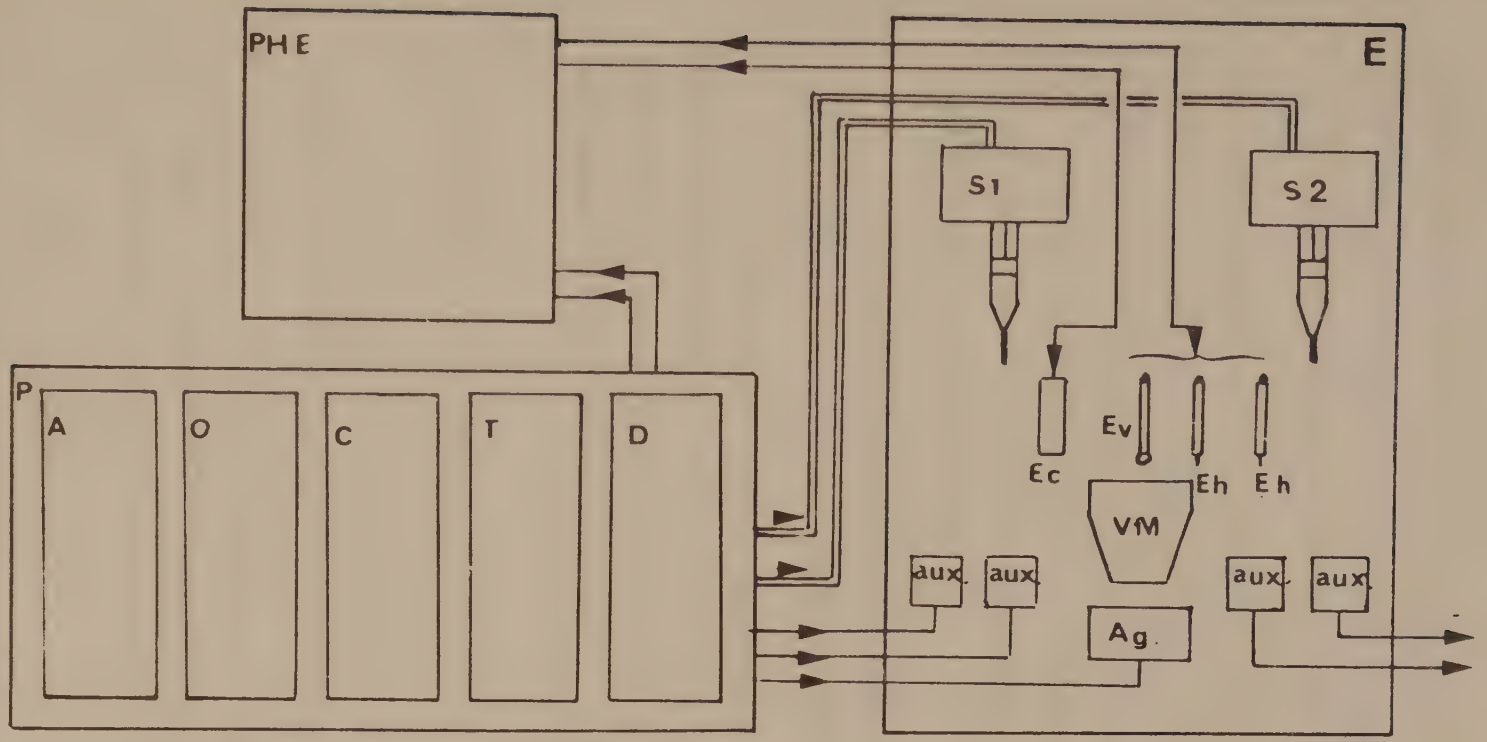



Figure 6

SCHEMA GENERAL

| | | | |
|---|---|---|---|
| PHE - pH | - Mètre + enregistreur | EC | - Electrode au calomel |
| E | - Enceinte thermostatée | EV | - Electrode de verre |
| P | - Programmateur | EH | - Electrodes à hydrogène |
| AUX | - Auxiliaires | AG | - Agitateur magnètique |
| VM | - Vase de mesure | $S_1$, $S_2$ | - Seringues |

A l'intérieur de cette enceinte sont introduits : la chaine de mesure toute entière, les seringues d'injection et de pompage, les fluides hydrogène ou azote, les solutions en attente,

La nécessité d'ouvrir largement l'enceinte pour monter les expériences n'a pas d'influence sur l'équilibre de température du matériel. Sa capacité calorifique permettant de tamponner une perturbation de courte durée.

2° - Deux pièces de notre laboratoire ont été entièrement thermostatées par une technique analogue, l'une avec apport de froid permanent grâce à un groupe frigorifique marchant en continu, l'autre, située dans les caves, avec une température naturelle toujours inférieure à 25° C ne demande donc qu'un chauffage de régulation qui est réalisé par un radiateur d'un kilowatt commandé par un thermomètre à contact et des relais de puissance.

Les cages permettent de travailler entre 5°C (avec calorifuge extérieur) et 60°, les chambres thermostatées entre 15° et 50°.

Le laboratoire dispose également d'un ensemble spécial autonome qui peut autoriser des expériences entre -40° C et 150° C. Des montages spéciaux ont été prévus dans ce dernier cas avec en particulier les micro-moteurs des seringues, les ventilations et les agitations construits spécialement pour ces ambiances extrêmes.

## III-2 - APPAREILS DE MESURE.

Nous utilisons un voltmètre électronique à trés haute impédance d'entrée relié à un enregistreur. Les réglages de cet ensemble permettent de choisir :

a) La sensibilité de 5mV à 2Volts pour les 25 cm de largeur du papier d'enregistremen
b) La vitesse de déroulement du papier de 20 mm/h à 300 mm/h
c) La position de l'origine de l'enregistrement.

Sur notre demande les constructeurs ont fait quelques modifications sur leurs matériels afin de permettre la commande extérieure du déroulement du papier et la pose de la plume.

III- 3 - LE PROGRAMMATEUR

C'est la partie centrale du montage. L'organe de base utilisé est le sélecteur rotatif de téléphone, pièce de grande diffusion, et qui, par conséquent, présente l'avantage d'être bon marché et parfaitement au point.

Un moteur pas à pas actionné par des impulsions électriques envoyées dans sa bobine fait parcourir à un contact glissant, un par un les " n " plots d'une couronne circulaire, établissant successivement "n" circuits électriques, on peut avoir en parallèle de 2 à 10 pistes indépendantes, commandées par le même moteur pas à pas. Un contact interrupteur synchronisé avec l'avancement permet de plus de faire fonctionner le commutateur en rotation libre ce qui est utilisé pour la remise à zéro.

Il y a dans le programmateur :

- 1 sélecteur 24 positions 4 pistes
- 1 sélecteur 11 positions 3 pistes
- 2 sélecteurs 11 positions 2 pistes

L'appareil est divisé en 4 tiroirs enfichables dans un cadre et dont chacun à un rôle bien défini.

III-3-a- Le tiroir d'alimentation -

Fourni à l'ensemble les bases de temps sous forme d'impulsions électriques d'une dizaine de secondes de durée.

Trois intervalles possibles entre les impulsions ont été prévues : l'intervalle de base, le double de cet intervalle et son quadruple.

Cette base de temps est réalisée par un micro-moteur synchrone de 1 tour/6mm.

Ce moteur étant monté avec les minirupteurs nécessaires sur une plaque enfichable directement dans le tiroir, est facilement remplaçable. Le bloc alimentation fourni également à l'appareil tous les courants nécessaires soit 24 volts continu ou le secteur.

III - 3 - b - Le tiroir ordinateur -

Sa partie principale est constituée par un sélecteur 24 positions. Sur le dessus de ce bloc se trouve une plaque isolante où sont disposées 5 rangées de fiches femelles ( figure 7 b), 3 d'entre elles P2, P3, P5, sont connectées aux plots correspondants des pistes du sélecteur 24 positions. Une autre rangée de bornes ($P^1$) est reliée aux relais de commande des fonctions élèmentaires.

Dans la 4ème ligne, se trouve l'arrivée des bases de temps ( t , 2t , 4 t ) et deux entrées permettant en conjugaison avec la piste P5 de multiplier la base de temps ou toute autre fonction de 2 et 10 fois grâce au sélecteur 11 positions 3 pistes contenu également dans ce tiroir ordinateur.

C'est sur ce tableau d'affichage que l'utilisateur construit à l'aide de cavaliers le programme qu'il désire mettre en oeuvre.

Sachant qu'entre deux impulsions envoyées par la base de temps, l'on dispose d'un courant 24 V continu sur l'un des plots de la deuxiéme piste, il suffit d'envoyer ce courant sur le (ou les) plot (s) de commande de la (ou des) fonction (s) désirée (s) aboutissant sur la deuxième piste.

A chaque signal transmis par la base de temps au moteur pas à pas du sélecteur 24 positions, le courant de commande passe d'un plot au suivant sur la piste 1. Pour une fonction donnée, l'opérateur peut en fixer la durée en reliant la base de temps désirée au plot correspondant à cette fonction sur la troisième piste. Cette transmission peut se faire directement, soit en passant par l'intermédiaire de la 5ème piste et de l'une des bornes multiplicatio qui permet de n'envoyer qu'une sur " N " impulsions.

La liaison entre la borne suivant la dernière utilisée de la piste 2 et celle de la "remise à zéro"(1ère piste)ramène en fin de cycle le sélecteur à sa position de départ.

Sur le bloc on trouve également la programmation de l'ordre de succession du fonctionnement des seringues au cours de l'expérience et durant chaque cycle.

III - 3 - c - Bloc compteur -

Il commande le fonctionnement des deux seringues.

Deux sélecteurs 11 positions, 2 pistes en sont l'organe principal. Grâce à un affichage manuel, on peut présélectionner entre 1 et 100 , le nombre de centièmesde tour de l'entrainement du piston des seringues. Cette sélection est bien entendu indépendante pour chacune d'entre elles.

III - 3 - d - Tiroir Transformateur

Ce tiroir a pour rôle de distribuer les courants nécessaires à la marche des fonctions élémentaires. Il contient des relais dont la fermeture est commandée par les plots de la piste de commande du bloc ordinateur. Des inverseurs permettent de choisir la tension adéquate que l'on recueillera sur les prises de sortie du programmateur ; on a le choix entre 110 V alternatif , 24 V continu ou court-circuit des deux broches de sortie.

Enfin, le bloc contient le multivibrateur d'Abraham et Bloch nécessaire à la pose de plume prévue dans le prototype.

Dans le cadre où sont rangés les tiroirs, un 5ème bloc plus petit groupe les prises de tous les accessoires nécessaires au fonctionnement des satellites : seringues, régulation de température, ventilation, enregistreurs agitation des solutions, etc...

Sur l'avant de chaque bloc (figure 7a) sont disposés les commandes de "détail" du cycle choisi, et les contrôles de sa bonne marche : nombre de tops des seringues, avance manuelle des sélecteurs, choix des courants, sens de rotation de l'entrainement des seringues, compteurs totaliseurs des tops, voyants lumineux, fusibles, etc...

## FIGURE 7

## PROGRAMMATEUR VUE EXTERIEURE

Figure 7 a - Panneau avant

1° - Bloc seringue

- S1U, S1D - S2U, S2D : 2 x 2 contacteurs décimaux, permettant l'affichage du nombre de centièmes de tours choisis, unités et dizaines pour les vis micromètriques de S1 et S2.

- r. à. z.- : Remise à zéro manuelle des sélecteurs de comptage.

2° - Bloc transformateur

- 1 à 12 - contacteurs à 3 positions permettant d'obtenir sur les sorties correspondantes des fonctions élémentaires 1 à 12 soit 24 volts continu 5 ampères (position 24 ) ; soit 110 v 5 A (position 110) soit le court circuit des broches (position C.C.)

N.B : Les sorties (non figurées) sont placées sur le panneau arrière.

- 13 à 20 - 8 sorties 24 v continu, 0,2 A pour commande de relais extérieurs ( fonctions 13 à 20 )

- d - Contacteur 10 positions de réglage de 30 secondes à 7 minutes de l'intervalle de pose de la plume.

- c - Contacteur 10 positions de réglage de 1 seconde à 3 minutes de la durée de pose de la plume.

3° - Bloc ordinateur

- c. alt. - Fonctionnement en marche alternée ou consécutive des seringues

- r.a.z.g.- Remise à zéro générale.

- m1, m2 - Contacteurs décimaux des sélection des deux pistes indépendantes de multiplication.

N.B : Sur le coté de ce bloc se trouve le panneau d'affichage du programme (fig. 7b).

4° - Bloc alimentation

- 1 - Interrupteur général

- f1, f2 - fusibles 110 V - 24 V

- 1, 1/2, 1/4 - boutons poussoirs pour la commande manuelle des bases du temps.

- 2 - Interrupteur du moteur de la base de temps.

5° - Bloc commande

- T1, T2 - Totalisateur des seringues S1 et S2

- 1 - 2 - Contacteurs 3 positions : Marche continue - Arrêt - Marche programmée des 2 seringues.

- 3 - 4 - Fonctionnement pompage ou injection

Figure 7 b - Panneau latéral du bloc ordinateur

- P1 - Piste des fonctions, correspondant à S1, S2, pose de la plume (f) et 20 fonctions élémentaires. La fiche 22 commande la remise à zéro en fin de cycle.

- P2 - Piste de programmation; la mise sous tension par le sélecteur successivement de chaque borne, commande les fonctions qui leur sont reliées.

- P3 - Piste des durées, elle permet de fixer la durée de chaque fonction par connection avec la base de temps choisie.

- P4 - Piste des bases de temps avec 2 séries de 3 fiches : temps de base (1/4 2 fois ce temps (1/2), 4 fois ce temps (1).

  Sur cette piste se trouve également les fiches M1 et M2 de sortie des 2 multiplicateurs et la fiche x2 de mise en circuit de la multiplication M2.

- P5 - Piste de sélection de la fonction dont on veut multiplier la base de temps Pour effectuer une multiplication, on relie la base de temps élementaire à la fiche correspondante sur P5 à la fonction, à multiplier, puis on relie M1 ou M2 à la adéquate de P3.

  Pour introduire M2, on relie $x_2$ à la fiche de P2 relative à la fonction à multiplier.

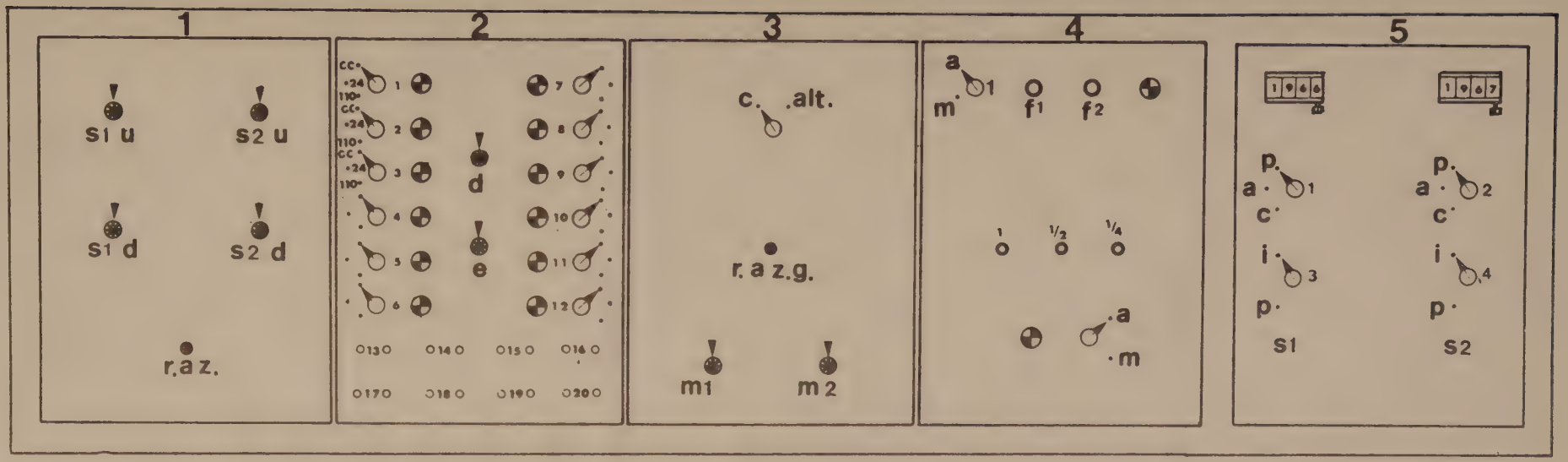
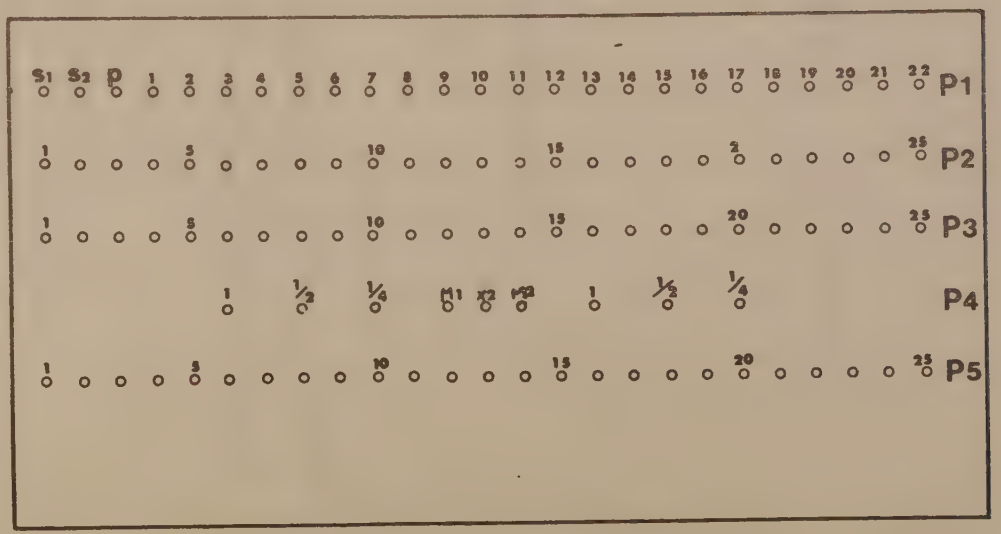



Figure 7a

Panneau avant du Programmateur

Figure 7 b

Panneau d' affichage
du Programme



## PLAN DE CABLAGE

### NOMENCLATURE

Figure 8 - Bloc Alimentation

- T : Tranformateur 110/24 150 VA
- $D_1$ : Redresseur en pont 24 V =
- M : Micromoteur synchrone 1 tour/ 6 minutes
- $L_1$ $L_2$ : Lampes témoins
- $F_1$ $F_2$ : Fusibles
- $D_2$ : Diodes 0, 5 A
- Cd : Condensateur électrochimique

Figure 9 - Bloc Ordinateur

- CR1 : Selecteur électromécanique 3 pistes 11 positions
- CR2 : Sélecteur électromécanique 4 pistes 25 positions
- $CM_1$, $CM_2$ : Galettes 10 positions
- P1 à P5 : Pistes de programmation
- R6 à R9 : Relais 24 V = 850 ohms
- D : Diode 0, 5 A.

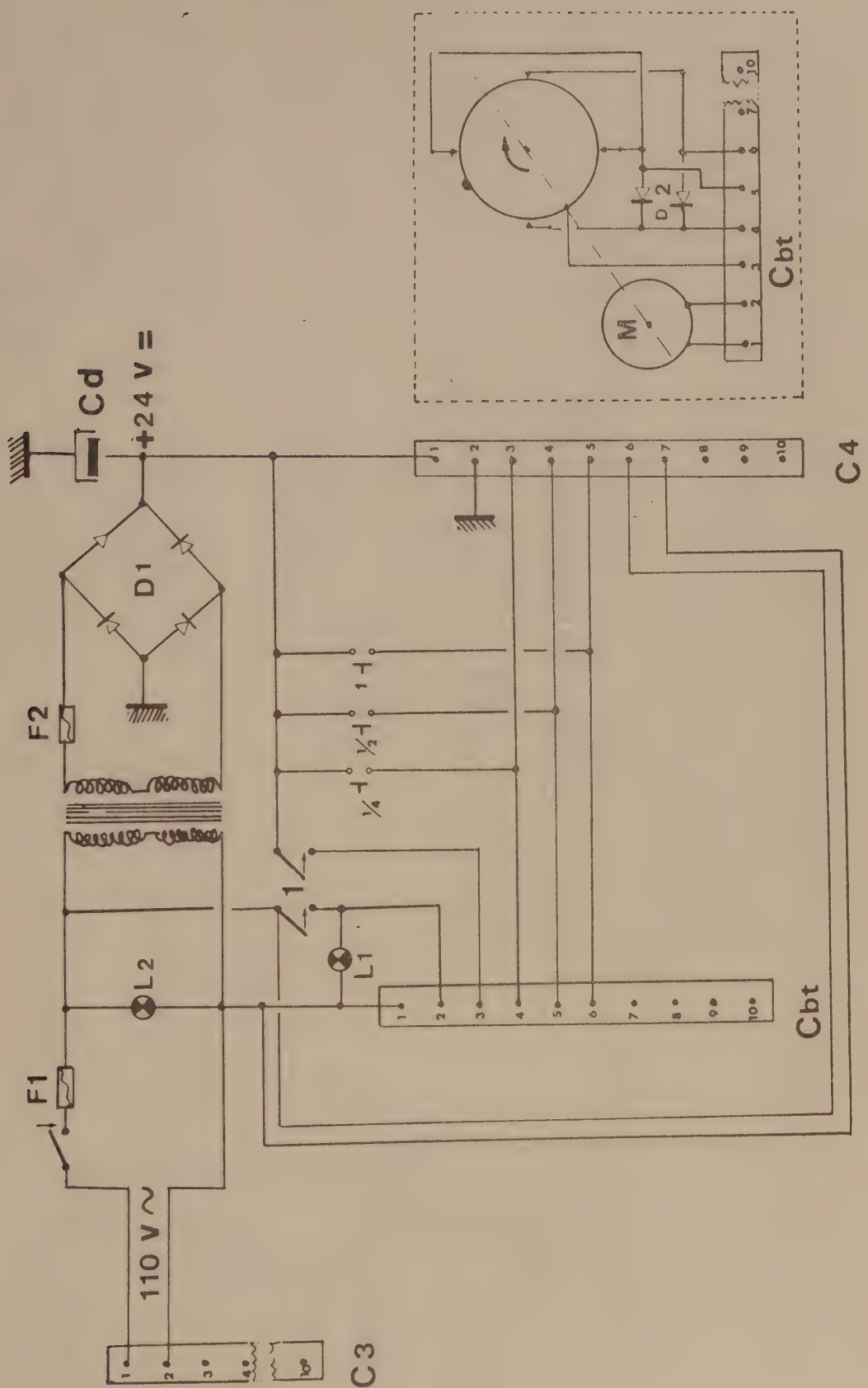



Figure 8

Plan de cablage du bloc Alimentation

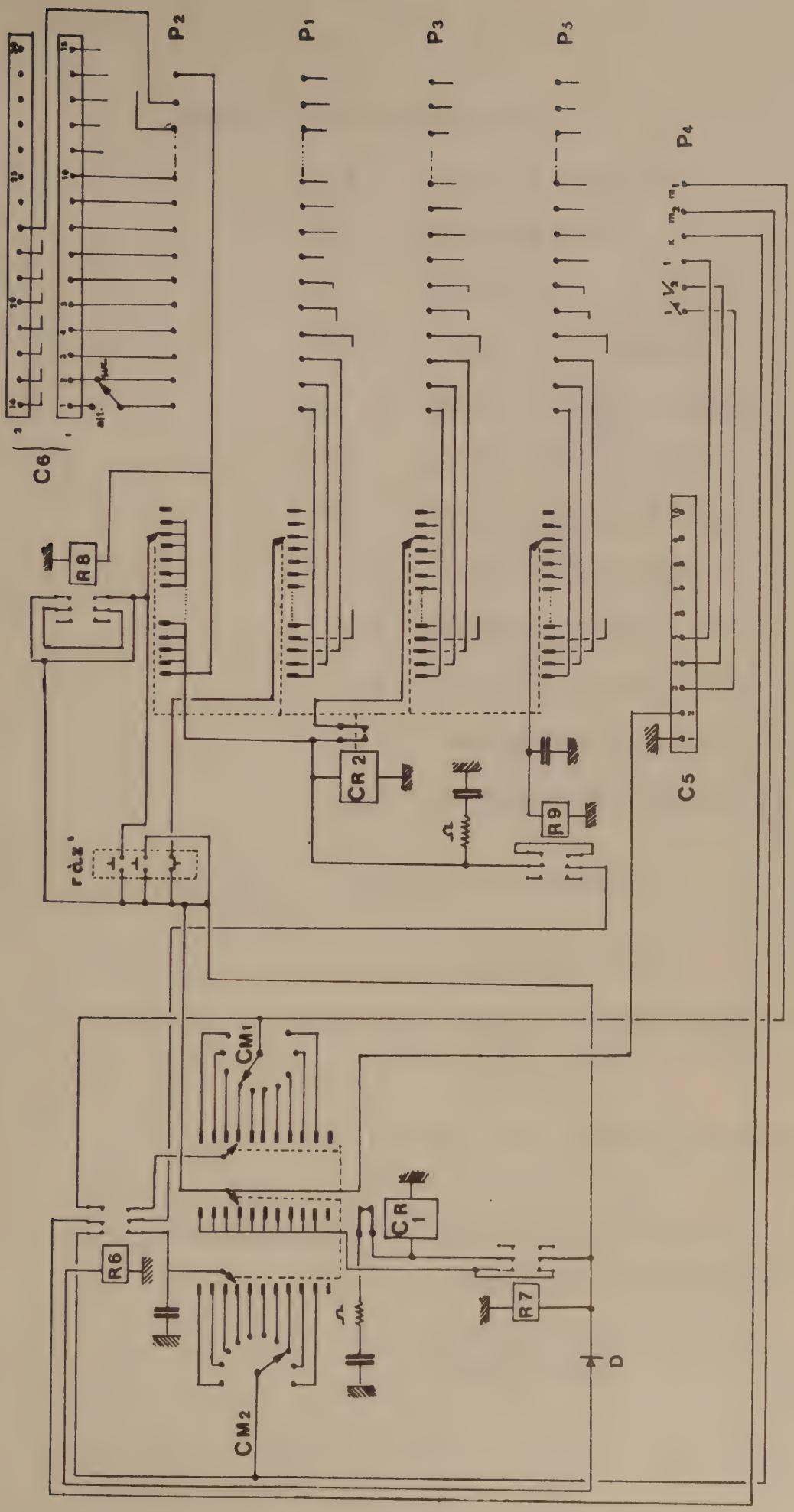



Figure 9

Plan de cablage du bloc Ordonnateur

Figure 10 - Bloc transformateur

- R1 à Rn - relais 24 V =, 850 ohms
- D2 - redresseur 110 V =
- LR - lampes UL 84
- R01, R02 - relais 24 V =, 850 ohms
- G1, G2 - galettes 1 circuit 10 positions
- CD1 - condensateur 1 MF papier
- CD2 - condensateur 2, 2 MF papier
- Ω 1 - résistance 60 mégohms 1 W
- Ω 2 - résistance 1 mégohm 1 W
- Ω 3 - résistance 6900 ohms 1 W
- Ω 4 - 10 résistances 1 mégohm 0, 5 W
- Ω 5 - 10 résistances 10 mégohms 0, 5 W

Figure 11 - Bloc compteur seringues

- R11 à R15 - relais 24 V 850 ohms
- CR3, CR4 - sélecteurs électromécaniques 2 pistes 11 positions
- D3 - diodes 0, 5 A
- S1U, S2U, S1D, S2D - galettes 1 circuit 10 positions

Figure 12 - Bloc commande et chassis seringues

- M - micromoteur 60 tours minute 2 sens de marche
- T - compteurs électromécaniques à affichage et remise à zéro manuelle.

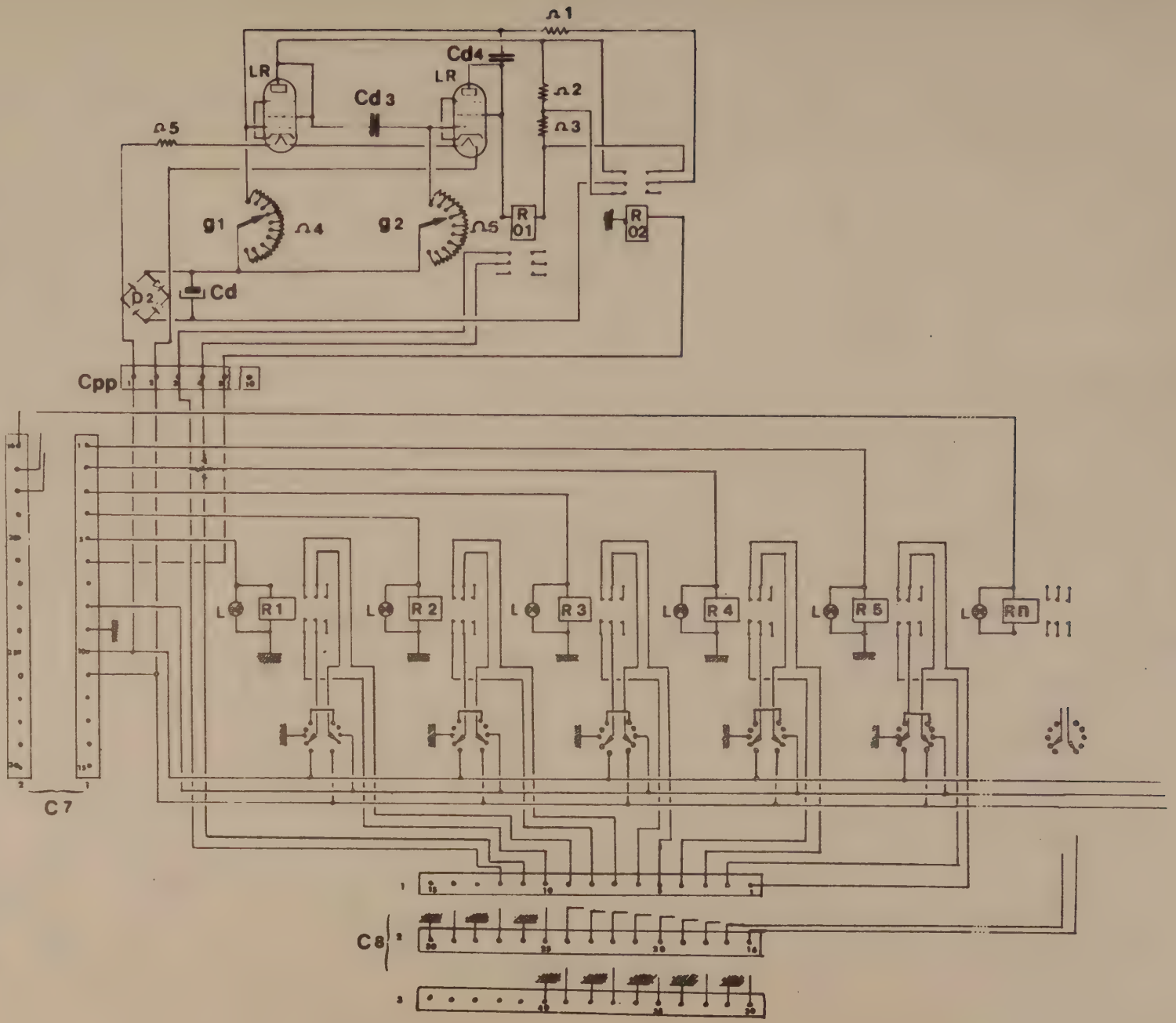



Figure 10

Plan de cablage du bloc Transformateur

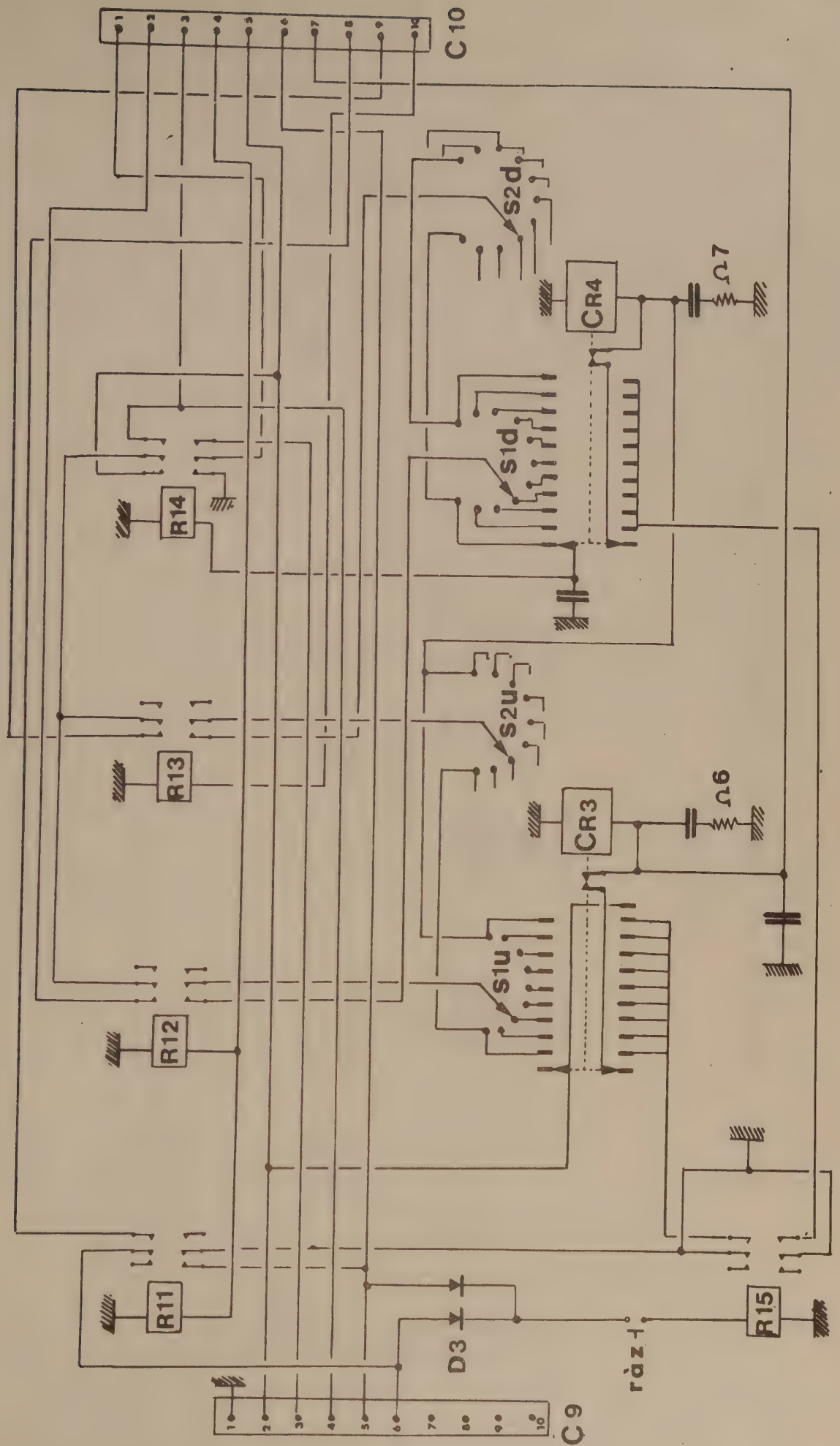



Figure 11

Plan de cablage du bloc Compteur

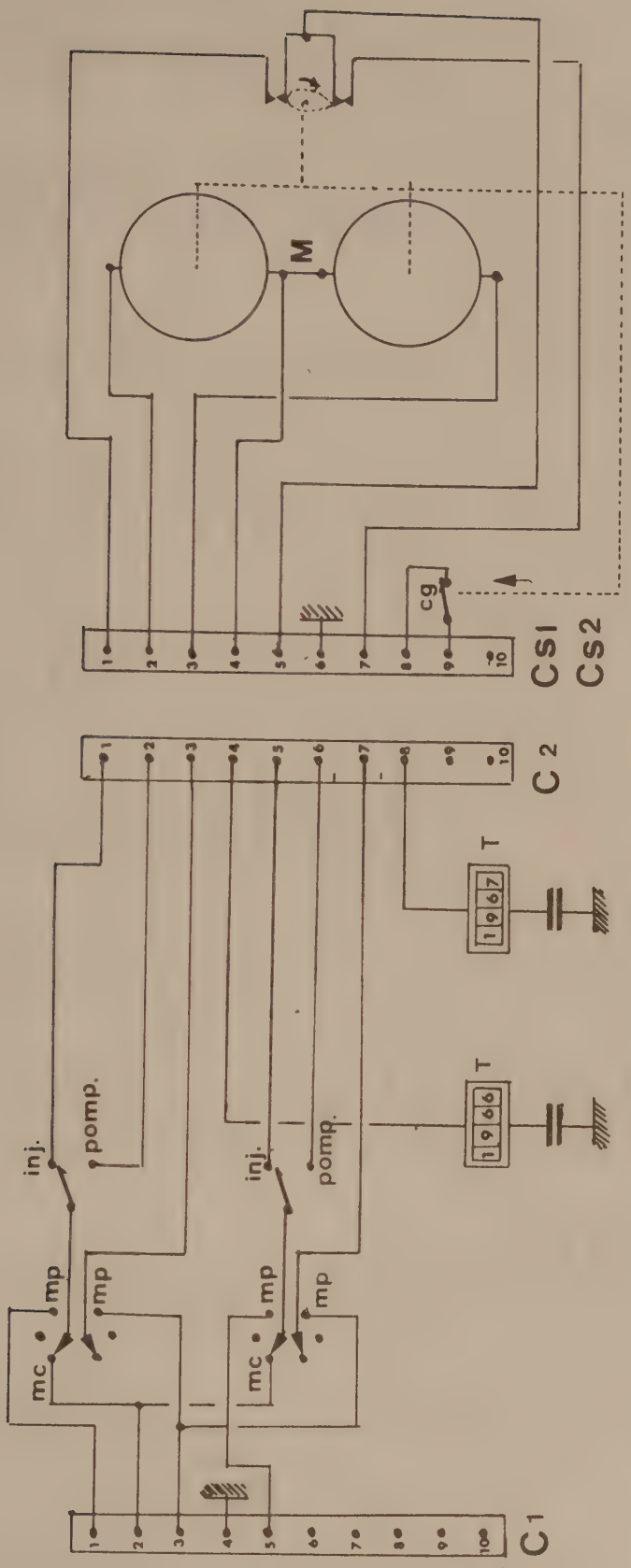



Figure 12

Plans de cablage du bloc Commande et du chassis des seringues

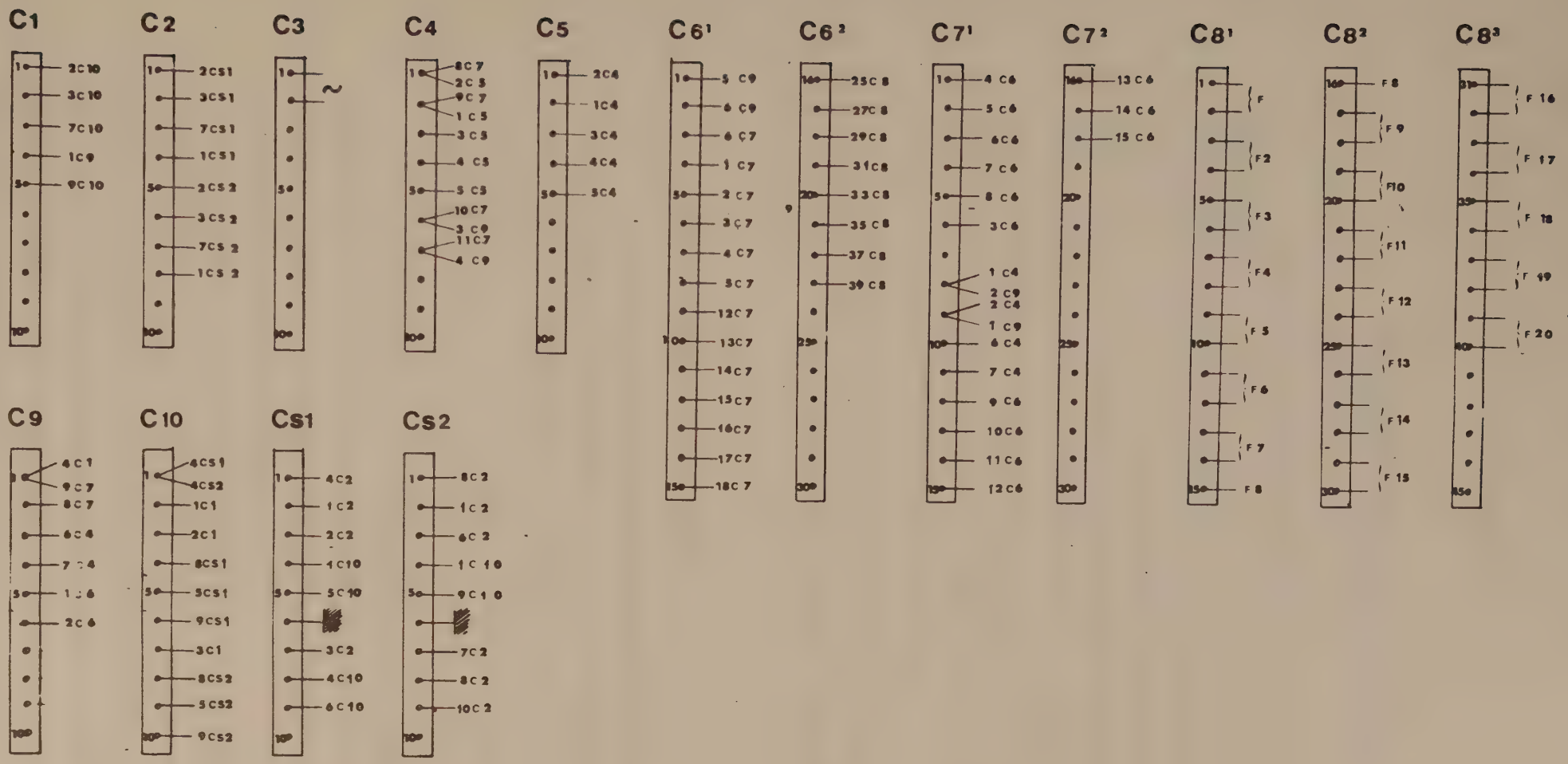



Figure 13

Interconnections des blocs .

# CHAPITRE IV

## MISE EN OEUVRE D'UN PROGRAMME

La mise en oeuvre d'une expérience suppose le programmateur prêt à fonctionner c'est-à-dire : le programme construit, les compteurs et sélecteurs tous à zéro, l'enceinte thermostatée, les solutions des seringues et les électrodes en équilibre de température, l'enregistrement en fonctionnement depuis un certain temps l'échelle de potentiel étalonnée, si nécessaire la commutation des seringues mise en place, soit à l'aide de la minuterie soit par les inverseurs.
Pour le changement automatique des seringues, il y a bien entendu dans le programmateur un dispositif de relais retard qui permet l'achèvement du cycle en cours avant que le changement ne se produise).

Un certain nombre de précaution sont indispensables si l'on veut obtenir des courbes parfaites et la précision maximum. En particulier, l'étalonnage précis des seringues.

### IV - 1 - ETALONNAGE DES SERINGUES -

Bien que fabriquées dans une canne de verre calibrée, chaque seringue doit être soigneusement étalonnée avec de l'eau distillée dégazée sous vide et à la température de l'expérience. Pour que les écarts soient les plus petits possibles entre des seringues devant travailler ensemble (cas des dilutions), celles-ci sont appareillées 2 par 2 à la fabrication.

Malgré les précautions prises lors de la réalisation, deux à trois centimétres du tube perdent leur calibrage que ce soit du côté de la collerette ou de celui de l'embout. Il faut donc ne travailler que sur la partie médiane soit sur une douzaine de centimétres environ.

L'étalonnage se fait par pesée de l'eau distillée et par tranches de 1000 "tops" sur toute la zone utile. La seringue est alors caractérisée par une constante définie par le volume moyen en cm3 par "tops" et déterminée expérimentalement a $\pm$ $2.10^{-6}$ $cm^3$. Les différences observées entre la valeur théorique du top calculée d'aprés le diamétre donné par le fournisseur et les valeurs réelles sont inférieures à 0, 5 %. Il y a lieu de vérifier aussi par cet étalonnage qu'il n'y a pas de conicité trop importante du tube. Une différence supérieure à 0, 5 % entre les valeurs du top en haut et en bas de la partie utile de la seringue fait rejeter celle-ci.

Il est également nécessaire d'inscrire sur l'enregistreur un étalonnage de l'échelle en substituant aux électrodes des tensions de références fournies par une source adéquate.

# 2 éme PARTIE

# LE PROGRAMMATEUR POUR REACTIONS ENTRE GAZ ET LIQUIDES (BURETTE A GAZ)

## - INTRODUCTION -

Le programmateur pour réactions entre liquides ne permet pas d'envisager l'étude de réactions entre un liquide et un gaz lors de l'absorption de ce dernier.

Pour notre laboratoire où l'étude à l'aide de la théorie du point Isohydrique des isopolycondensations et associations est principalement basée sur les réseaux de courbes de neutralisation en particulier d'acides faibles , il était très intéressant de pouvoir envisager des expériences faisant intervenir des molécules telles que $H_2CO_3$ , $H_2S$, $H_2SO_3$ , HCN etc...

Le problème se raméne à faire absorber un gaz par petits volumes égaux dans des solutions de bases à différentes concentrations.

L'on trouve dans la littérature un certain nombre de montages réalisés dans un but analogue. La plupart d'entre eux mesurent la diminution à pression constante du volume global du gaz nécessaire à l'essai (par des procédés plus ou moins élaborés) mais aucune ne permet la réalisation d'expériences analogues à celles menées dans notre laboratoire.

Nous avons donc été amené à réaliser un programmateur pour réactions entre gaz et liquides.

La grande souplesse du montage permet d'utiliser notre appareil dans des conditions tres variées : absorption ou désorption, pression du gaz réglable entre 0,01 et 2 bars, quantité variable du fluide mis en oeuvre à chaque cycle.

Parmi les applications possibles, nous exposerons l'absorption du gaz carbonique par des solutions de potasse.

# CHAPITRE V

## DESCRIPTION DE L'APPAREIL

### V - 1 - PRINCIPE DE LA BURETTE A GAZ (Fig. 14)

Considérons un tube en "U", contenant une certaine quantité de mercure.

Dans l'une des branches, un tube 1/2 capillaire sert à l'arrivée du gaz, il aboutit à quelques millimétres au dessus de la surface du mercure. Dans l'autre branche du tube, se trouve un plongeur d'acier lesté par du mercure, par l'action de son poids, il fait s'élever le niveau dans la première branche avec pour effet l'ob turation de l'arrivée du gaz. Si, à l'aide d'une bobine électromagnétique, nous soulevons le cylindre d'acier, le niveau du liquide reviendra à sa valeur initiale libérant l'entrée du gaz.

En reliant ensemble 2 de ces montages identiques, l'on réalise une double vanne parfaitement étanche délimitant 2 "volumes actifs" l'un compris entre l'extrémité des tubes 1/2 capillaires d'arrivée du gaz dans $V_1$ et $V_2$, l'autre le volume gazeux à l'aval de la surface libre du mercure de $V_2$ et englobant le vase à réaction.

Dans le 1er volume actif sont compris :

Une seringue S du type utilisé pour le programmateur liquide-liquide et un manomètre à 3 branches dont le rôle est de commander le fonctionnement des 2 vannes à mercure. Le manomètre contient pour les expériences que nous avons réalisées, une solution sulfurique de $CuSO_4$ il comporte 3 électrodes métalliques 1 en platine et 2 en cuivre . Ces dernières sont à des hauteurs légèrement différentes au dessus de la surface du liquide (cette différence de hauteur étant d'ailleurs réglable).

Ces 3 contacts sont reliés à un amplificateur à transistors qui pilote les relais de commande de chacune des 2 bobines magnétiques.

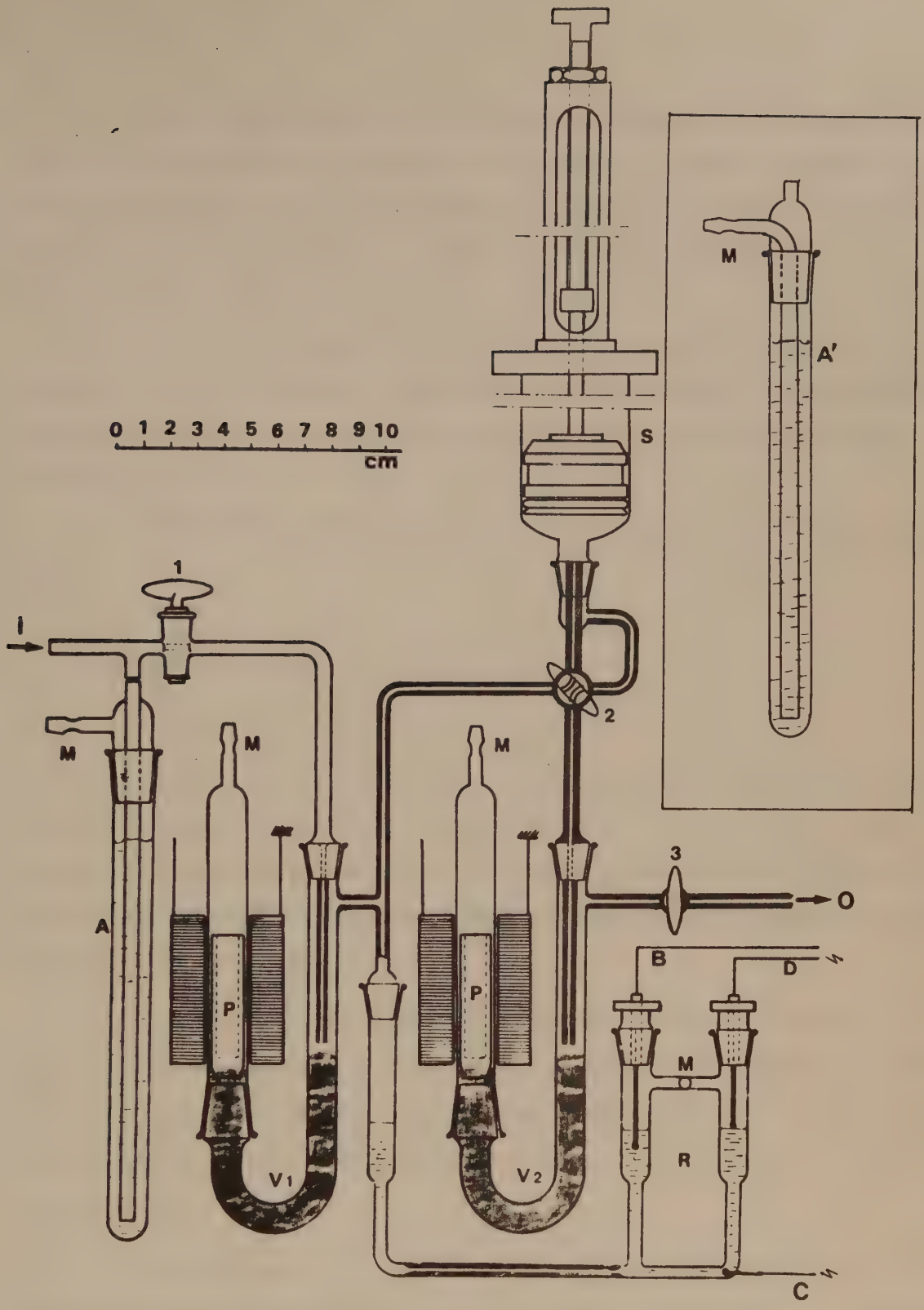



Figure 14

Burette à gaz

A ou A' régulateur de pression d'entrée
V1 et V2 vanne à mercure
P pistons plongeurs
R manomètre de commande
S seringue de variation du volume actif.

Le montage électronique, la course des plongeurs et la hauteur du mercure dans les tubes sont ajustés pour que l'une des vannes ne libère le passage du gaz que lorsque l'autre a déjà fermé le passage qui lui est propre, de sorte qu'en aucune façon, en fonctionnement normal, le gaz ne puisse circuler librement à travers la tuyauterie.

Cependant lorsque l'on désire rapidement purger l'ensemble du montage de l'air qu'il contient avant de débuter une expérience, on a la possibilité de mettre ensemble sous tension les deux bobines électromagnétiques (fig21 , inverseur g.).

Le dessin de la burette à gaz donné fig 14 est représenté dans cette position.

V - 2 - FONCTIONNEMENT - (Figure 14 )

V - 2 - a - En injection

Le gaz arrive en "I" avec une pression maximum réglée par la hauteur du liquide régulateur de pression d'entrée (A). En ouvrant les robinets 3 et 1, il pénètre dans l'appareil par la vanne $V_1$ et circule librement dans l'ensemble du volume actif y compris la seringue S de réglage ( le robinet 2 donne la possibilité de mettre cette seringue hors circuit).

Au déclanchement de la marche normale (inverseur g - fig 21), le courant est interrompu dans la vanne $V_1$ , le plongeur tombe, le mercure coupe l'arrivée du gaz, mais celui-ci peut continuer à s'échapper vers le vase à réaction par la sortie O. La pression baissant, le contact D-C du manomètre est rompu, puis le contact B-C ;

A cet instant, $V_2$ se ferme puis $V_1$ s'ouvre, le gaz pénètre dans le volume actif de la burette jusqu'à ce que le contact D-C soit rétablit, entrainant la coupure du courant dans la bobine $V_1$ et son établissement dans celle de $V_2$ et le cycle recommence.

La variation de pression au cours de ce cycle est déterminée par la différence des distances entre les contacts B et D et l'électrolyte du manomètre, cette différence de quelques millimètres est d'ailleurs réglable, le

passage des électrodes dans les bouchons étant filetés à cet effet.

La quantité de gaz à prélever dans le volume actif total ( burette + vase de mesure) pour un cycle est donnée à partir de V. $\Delta$ P. Lorsque l'on opère à P = 1 bar, on peut considérer que l'on reste à pression constante puisque $\Delta$ P nécessaire au fonctionnement est de l'ordre de 0; 00 1 bar

Remarquons que lors du "remplissage", la variation de pression à prendre en considération pour entrainer le fonctionnement des vannes n'est que celle intéressant le volume actif de la burette seule ( $V_2$ étant fermé pendant cette partie du cycle).

A la mise sous tension de la bobine de la vanne $V_1$ est associé, le départ d'un micro moteur, base de temps, de 1 tours/6sec. commandant l'avance du papier du (ou des) enregistreur (s) pendant 1, 5 , 3 ou 6 secondes suivant la sélection affichée (inver. C Fig 21). Au cours du déroulement de cette fonction, une impulsion de courte durée est envoyée dans le relais, "inscription de la mesure".

En résumé, le déroulement d'un cycle peut-être schématisé par le graphique suivant (fig. 15 )

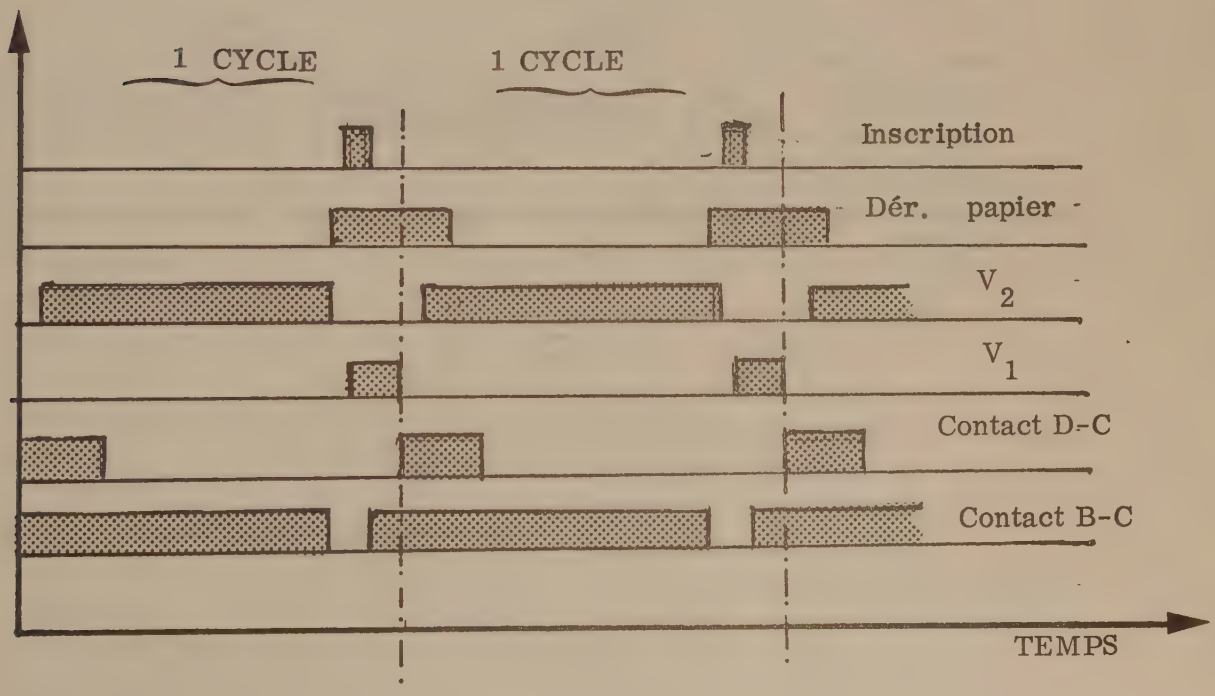



Figure 15

Schéma de fonctionnement en injection de gaz.

V - 2 -b - Fonctionnement en pompage.

Nous avons prévu la possibilité d'étudier des réactions s'accompagnant de dégagement gazeux. Pour celà, le régulateur de pression d'entrée A est remplacé par A' (fig 14 bis) jouant le même rôle en dépression, d'autre part les connexions d'amenée du courant aux bobines électromagnétiques des vannes sont permutées par rapport au fonctionnement en injection. Le gaz dessorbé arrive par "O" dans l'appareil, il en sort par "I". Le déroulement d'un cycle est schématisé de la façon suivante :

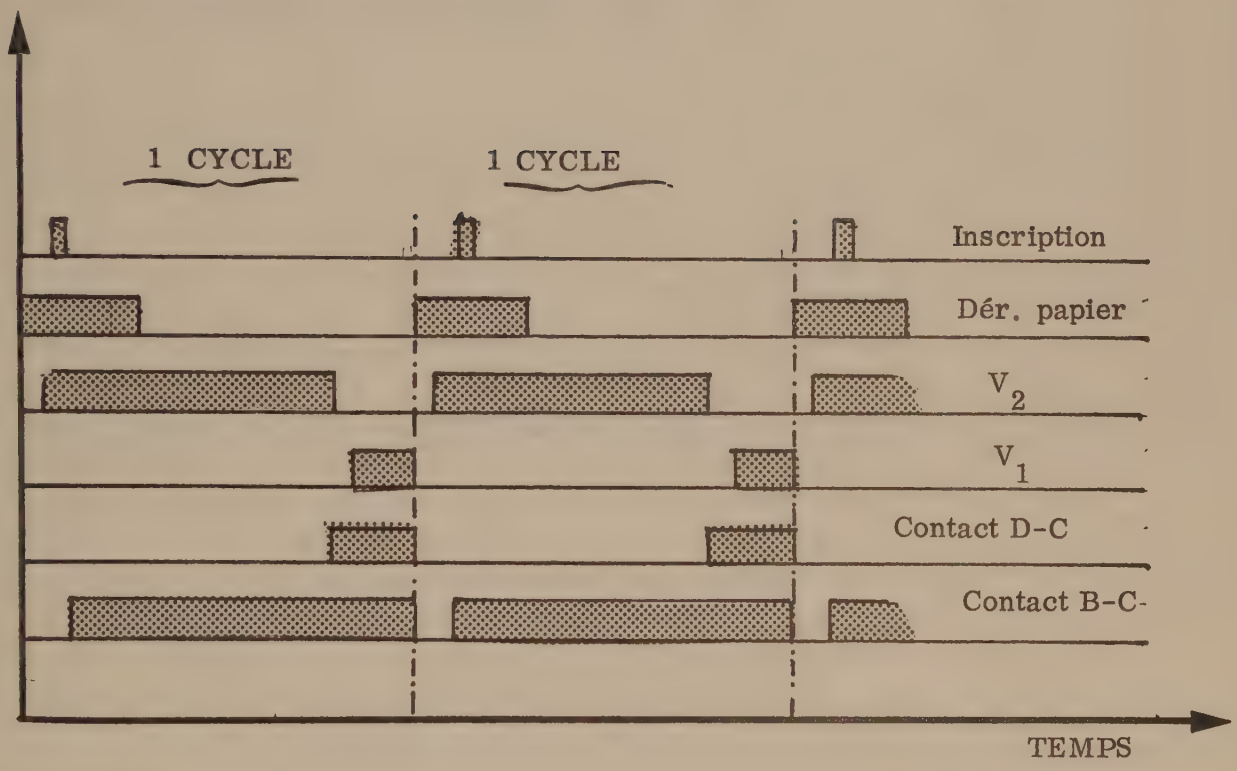



figure 16

Fonctionnement en pompage de gaz

V-2-c- Fonctionnement sous des pressions différentes de 1 bar

Quatre organes de la burette à gaz sont en relation directe avec la pression extérieure ( **M** fig. 14 ) . En reliant ces 4 points à un systéme régulateur de pression , on peut faire fonctionner l'appareil entre 0, 01 et 2 bars .

Si l'on veut travailler à la pression athmosphèrique, pour que le gaz en réaction soit à la pression voulue, on doit établir une légére correction . Il suffit pour cela de relier les 4 sorties "M" à un tube plongé à la profondeur voulue dans une éprouvette pleine d'eau .

Pour des pressions notablement différentes , il est nécessaire d'utiliser un régulateur de pression éléctromécanique ( VI - 2 - )

# CHAPITRE VI

## ENVIRONNEMENT DU PROGRAMMATEUR POUR REACTIONS GAZ - LIQUIDES

L'environnement de ce programmateur est plus délicat et complexe que dans le cas de celui pour réactions entre liquides.
En effet :

1° - Le vase à réaction doit permettre à l'équilibre préalable des électrodes de mesures de s'établir sans que le contact liquide-gaz n'est lieu. Le vase doit permettre la purge de l'appareil avant le début de l'expérience.

2° - La mise en route doit être rapide et franche.

3° - L'influence de la température sur les gaz étant très importante, l'ensemble de l'appareillage doit être soigneusement thermostaté ce qui nécessite un laboratoire totalement à la température de l'expérience.

4° - Les mesures faites à des pressions très différentes de 1 bar exigent un système régulateur de pression très souple et précis.

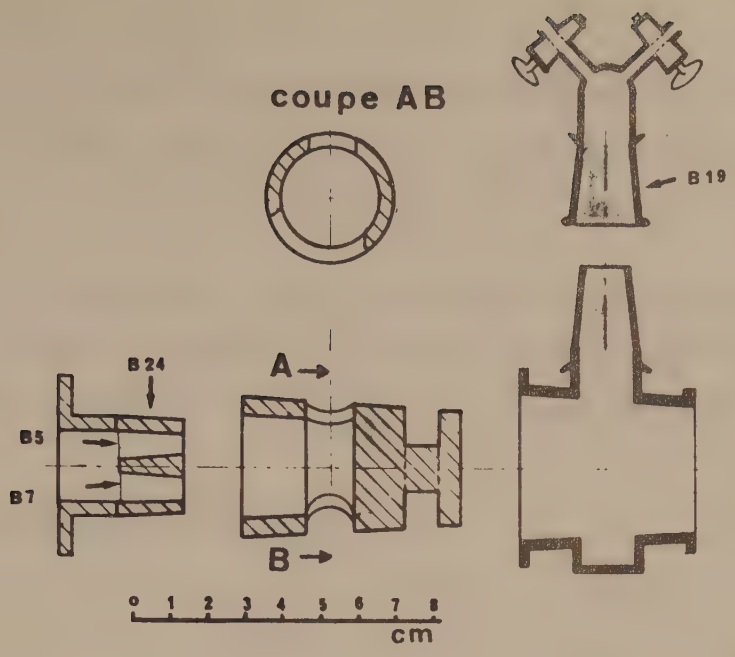
5° - Le vase à réaction de par sa disposition demande que les électrodes soient horizontales et leurs liaisons souples.

Nous allons exposer les solutions apportées à ces différents problèmes

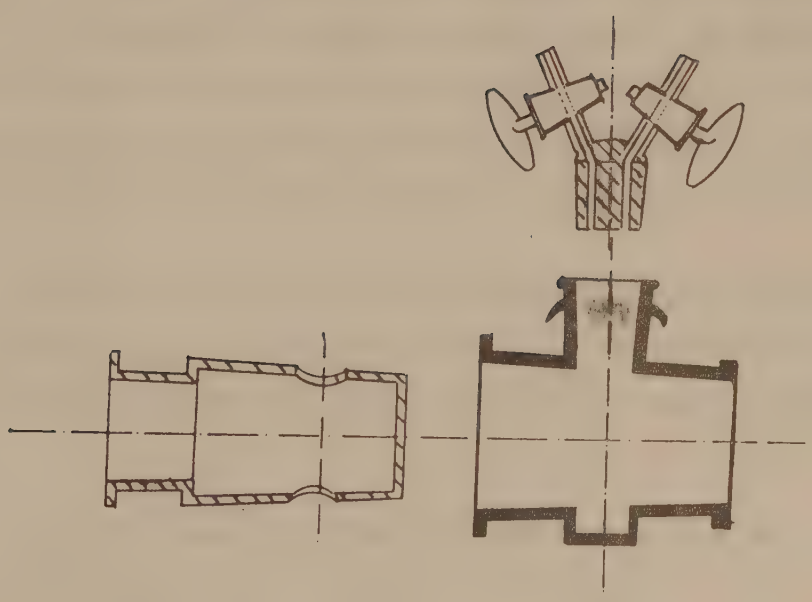
### VI - 1 - VASES A REACTION ( fig 17a et b)

Il est constitué par une cavité réalisée dans la lumière de la clef d'un robinet à 2 voies modifié dans ce but. L'une des lumières est circulaire, l'autre très ovalisée. Cette disposition permet par rotation de réduire ou d'obturer la surface libre du réactif en contact avec le gaz, tout en maintenant une bonne agitation du liquide.

Nous disposons de 2 modèles de vases différents ; l'un (figure 17a) dont la chambre à réaction est de faible capacité (14, 61 $cm^3$) mais le volume "actif" offert au gaz important.




( a )



( b )

Figures 17 a et 17 b

Vases de mesures

L'autre (figure 17b) dont la chambre à une capacité de 56, 3 $cm^3$ et le volume actif est le plus faible possible ( $\sim$ $1cm^3$) . L'utilisation de l'un ou de l'autre de ces vases dépend de la capacité d'absorption du corps en réaction.

A l'extrémité de la clef du vase s'adapte un bouchon rodé dans l'âme duquel 2 ouvertures également rodées servent à la fixation des électrodes ; dans le cas de mesure de pH , ce sont le siphon de jonction avec la 1/2 pile au calomel et l'électrode de verre.

VI - 2 - REGULATEUR DE PRESSION

La diversité des pressions possibles de travail que l'on peut envisager exclut la mise en oeuvre d'un régulateur classique formé d'un tube en "U" de verre, rempli de mercure et muni de 2 ou plusieurs contacts métalliques commandant une pompe mécanique à vide par l'intermédiaire d'un relais.

Nous avons donc été amenés à utiliser un régulateur de pression, réglable, conçu par nous il y a quelques années pour des distillations sous pression variable (fig 18)

Sur la branche reliée au vide à réguler d'un manomètre en "U" à 2 contacts métalliques, est fixé un tube latéral dont le diamètre intérieur est plus important que celui du tube du régulateur. Un piston étanche mû par un axe fileté peut coulisser à l'intérieur de ce tube. On peut ainsi faire varier la quantité de mercure contenu dans le corps du manomètre et par conséquent la différence de niveau des 2 branches nécessaires au déclanchement de la pompe. Ce régulateur a fait l'objet d'un brevet . [ 25 ]

L'introduction d'une légère quantité d'air dans la branche fermée du régulateur permet grâce au réglage possible et par comparaison avec un baromètre à mercure classique de fixer n'importe quelle pression entre 1 millibar et 2 bars environ.

La suite du montage nécessaire est classique : Pompe à vide avec anti-retour, récipient tampon, relai électromagnétique ·

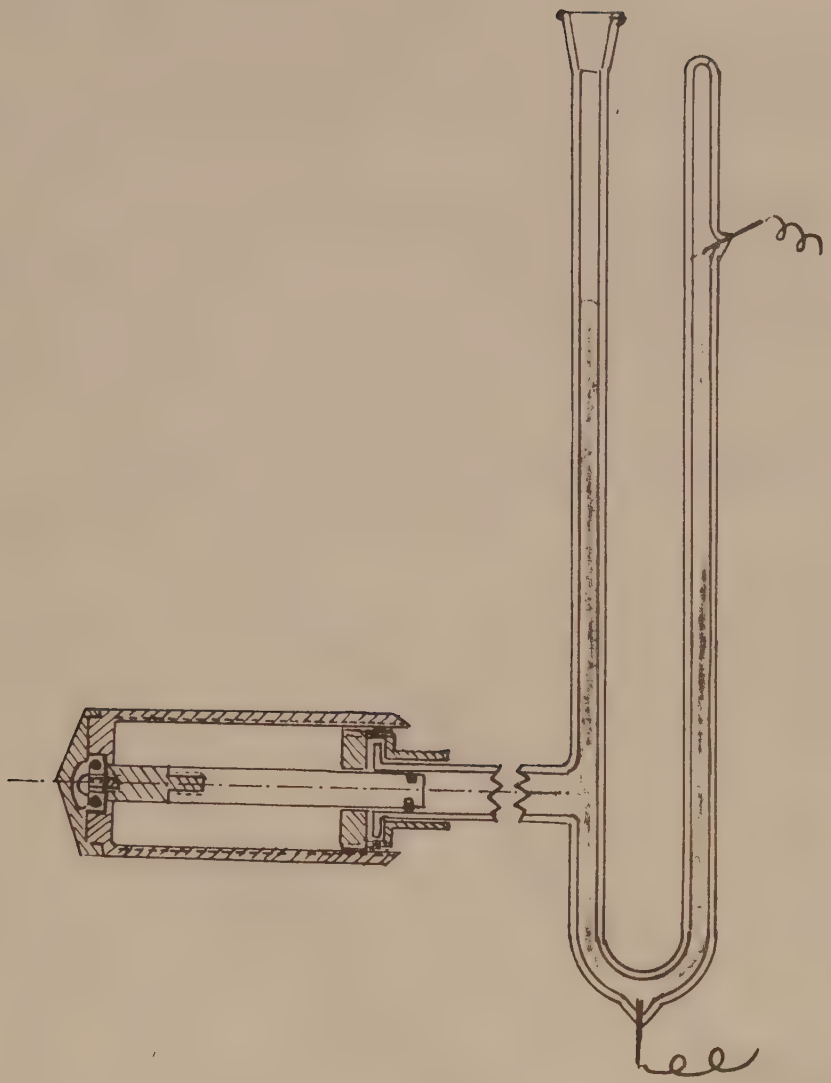


Figure 18

Régulateur de pression

## VI - 3 - ELECTRODES SPECIALES POUR LES MESURES de pH

### VI - 3 - a - Electrode de verre (figure 19)

La disposition donnée aux vases de mesure nécessite que les électrodes soient fixées à l'extrémité de la clef donc horizontalement.

On sait que la totalité des électrodes du commerce, voient le liquide tampon intérieur quitter la boule sensible lorsque l'électrode est placée horizontalement nous avons donc fait réaliser un type spécial permettant sans difficultés un fonctionnement dans cette position.

Un système de ressorts permet le verrouillage et la contention de l'ensemble sur le bouchon latéral rodé.

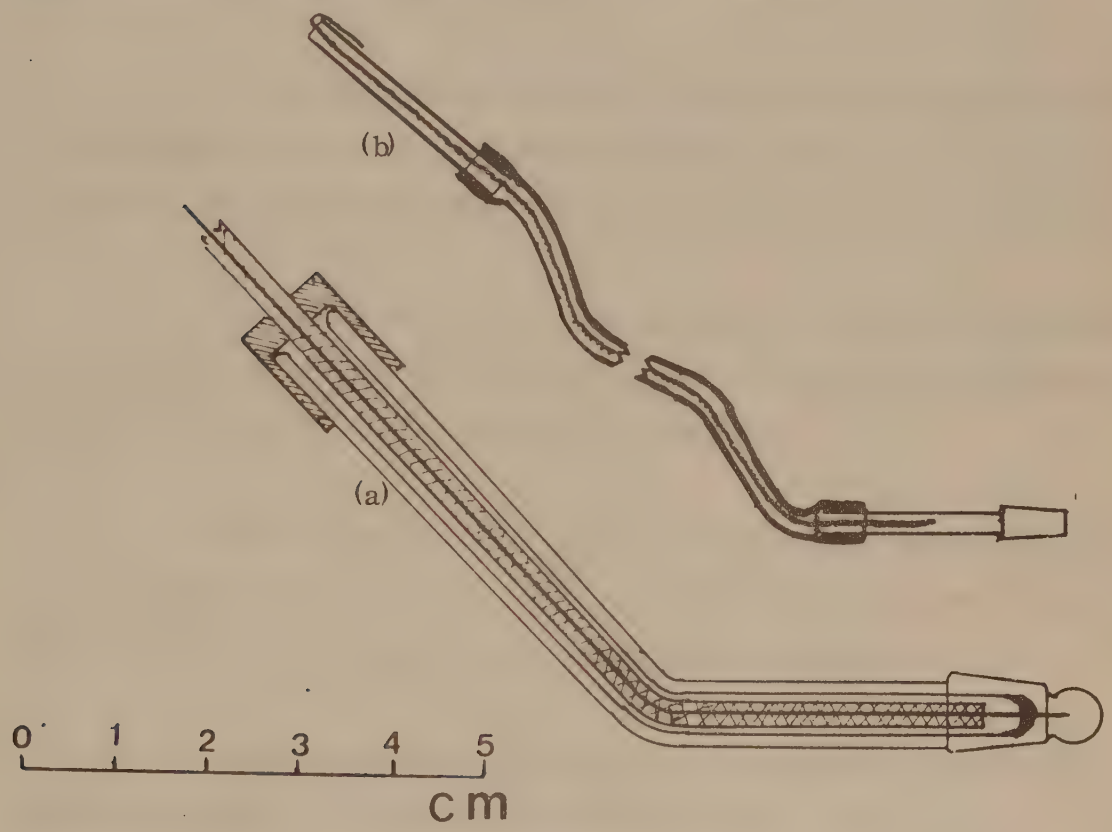



Figure 19

a ) Electrode de verre

b ) Jonction liquide

VI - 3 - b - Jonction liquide entre le vase à réaction et la demi pile au calomel

Ce problème particulier s'est posé à nous aussi bien lors de l'utilisation du programmateur pour réaction entre liquides que pour la "burette à gaz".

La jonction liquide du calomel au vase à réaction est classiquement réalisée par l'intermédiaire de siphons de verre emplis d'une solution saturée de KCl immobilisée par différents moyens : robinet non graissé, agar-agar à 2 % fil d'amiante, plaque de verre poreuse, etc...

Nous utilisons également des tuyaux de 3 millimètres de diamètre en caoutchouc de silicone souple dans lesquels nous introduisons une âme en retors de coton et qui sont ensuite remplis à chaud avec une solution de KCl saturé immobilisée par de l'agar agar ( fig. 19b )

A chaque extrémité du tuyau est fixé un morceau de tube de verre demi capillaire. L'âme de coton permet d'éviter la cassure de la colonne d'agar-agar. Ce type de jonction est beaucoup plus commode à utiliser que les rigides tubes de verre

Cependant tous les types de liaisons que nous venons de passer en revue présentent des inconvénients dûs particulièrement à la durée de nos expériences et aux concentrations élevées des solutions employées :

Pour les siphons où le liquide est immobilisé par un procédé physique (robinet, effilé, verre poreux, etc...) la diffusion réciproque des solutions l'une dans l'autre devient trop grande et entraîne des erreurs importantes.

Pour les siphons où le liquide est immobilisé par l'agar-agar, si la diffusion est faible, l'utilisation de réactifs alcalins ou acides concentrés entraine la destruction du gel et la pollution de la solution.

Nous avons donc recherché un gel plus stable en utilisant un silicate.

Par addition d'un acide à une solution diluée de silicate alcalin on a formation d'un gel aprés un certain temps dépendant du pH du milieu de la concentratio en sels et en silicate. Les phénomènes de prise ont été étudiés par TRADWELL [ 2 ] HURD et LETTERON [3] , TRADWELL et WIELAND [4] DAVES et HAY [5] MERRIL et SPENCER [6] etc...

Il ressort des recherches de ces auteurs qu'une solution à 5 % de silicate neutralisée par un acide fort, présente un temps de prise minimum au voisinage de pH 8, de l'ordre de 2 à 3 minutes.

Les expériences que nous avons réalisé par nous-même corroborent ces résultats.

A pH 7, mesuré avec un indicateur coloré, on dispose de 2 minutes environ lorsque l'on neutralise du silicate de potassium à 10% par de l'acide chlorhydrique 0, 5 M, Une solution acide plus concentrée ou la présence de KCl supplémentaire entraine la coagulation du gel en grumeaux.

Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant :

Aprés avoir préparé un stock de solution diluée de silicate de potassium, nous déterminons la quantité exacte d'HCl O, 5 M environ à ajouter pour atteindre pH7

Puis dans un microbecher, nous mettons 5 $cm^3$ de la solution de silicate, on la mélange rapidement avec le volume calculé d'acide.

Le siphon est alors rempli par aspiration et laissé reposé jusqu'à prise complète du gel.

Afin d'avoir la saturation en KCl requise pour les mesures auxquelles ces siphons sont destinés, on les immerge ensuite dans une solution de KCl saturée à 30° pendant une dizaine de jours.

Pour les jonctions utilisées avec la burette à gaz, l'un des embouts de verre est un tube rodé du plus petit diamètre du commerce. (B5) (figure 19).

Le système de siphon que nous venons de décrire nous a donné toutes satisfactions.

Sur la figure 20, nous avons figuré un montage complet de la burette à gaz et de tout son environnement.

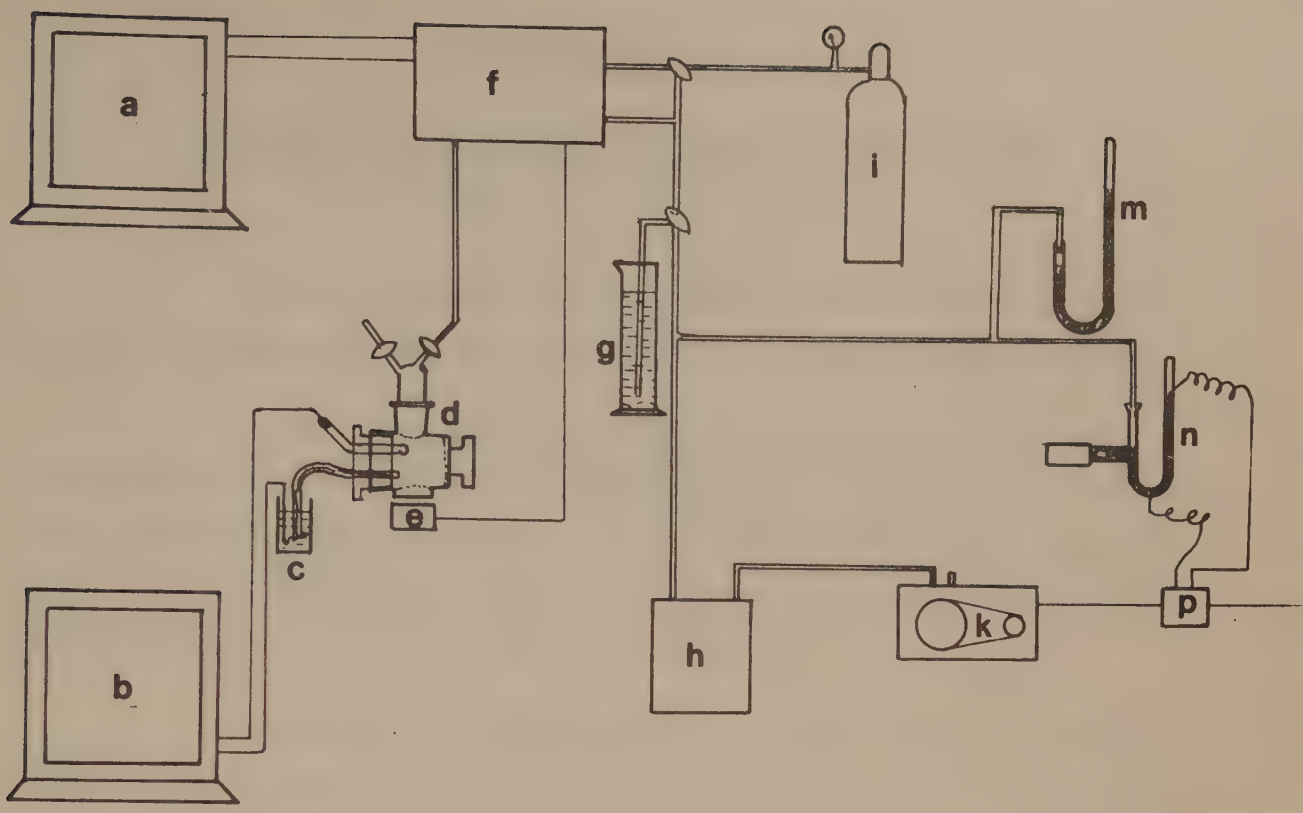



Figure 20

Schéma général

a- Enregistreur ( cinétique )

b- Enregistreur -pH mètre ( pH )

c- Calomel

f- Burette à gaz

d- Vase à réaction

e- Agitateur magnétique

h- Reservoir tampon

k- Pompe à vide avec anti-retour

i- Gaz sous pression avec détendeur

m- Manométre de controle

n- Régulateur de pression ( < 1 bar )

p- relais de commande de la pompe

g- Régulateur de pression ( > 1 bar )

## CHAPITRE VII

## ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ABSORPTION D'UN GAZ

Dans le programmateur pour réaction avec des liquides, des additions identiques sont faites à des intervalles constants et prédéterminés.

Dans le programmateur pour réactifs gazeux, des additions identiques sont faites à des temps variables liés à la vitesse d'absorption du gaz par le liquide. On peut donc envisager l'enregistrement de la cinétique de ce phénomène tout au long de la réaction en même temps que celle d'une donnée thermodynamique de la solution:pH, conductibilité etc...

Dans ce but, un 2ème enrègistreur est branché en parallèle sur la commande du déroulement du papier et sur la pose de la plume, son amplificateur est relié à un potentiométre rotatif (10 tours) de très haute définition branché sur une pile de forte capacité.

Le curseur du potentiométre est mû par un moteur synchrone de 1T/3h. Les différentes sensibilités que l'on peut choisir sur l'enregistreur de cinétique ainsi que l'adjonction d'un diviseur de tension, permettent de faire parcourir la plage d'enregistrement à la plume d'inscription d'une façon parfaitement régulière en un temps prédéterminé choisi entre 15 minutes et 30 heures.

La cinétique ainsi enregistrée est parfaitement superposable aux autres données. Les 2 enregistreurs doivent être identiques.

## CHAPITRE VIII

### MISE EN OEUVRE D'UNE EXPERIENCE

Les deux électrodes étant en place et verrouillées, la solution à étudier est introduite dans la cavité du vase à réaction jusqu'à la remplir en entier. Par rotation de la clef, l'on ferme alors la lumière supérieure en prenant la précaution de ne laisser aucune bulle d'air emprisonnée.
L'excés de solution éventuel est vidé et l'espace libre du vase lavé et soigneusement séché. L'on adapte ensuite la tête rodée raccordée à la burette à gaz.

Les électrodes étant branchées, on ouvre le robinet de purge du vase à réaction, puis celui d'arrivée du gaz. La mise de l'inverseur 4 (fig. 21) sur la position balayage ouvre ensemble les 2 vannes à mercure ce qui permet de faire passer librement le gaz pendant quelques minutes dans l'ensemble du montage, cela jusqu'à expulsion totale de l'air, sans que la réaction débute.

Le programmateur est alors mis en position de marche normale, le robinet de purge fermé. Lorsque l'équilibre de pression et l'équilibre thermodynamique sont établis, le compteur est ramené à zero, puis par une rotation suffisante de la clef du robinet-vase à réaction, on met en contact gaz et solution.

L'inertie de l'appareillage est tel que la vitesse maximum de son fonctionnement correct ne peut être inférieur à 5 secondes pour un cycle.

Dans le cas où les solutions utilisées sont particulièrement réactives il faut donc ralentir la vitesse d'absorption. Ceci peut être réalisé de deux manières :

1° - En n'ouvrant qu'en partie la lumière établissant le contact gaz-liquide.

2° - En opérant avec une pression partielle du gaz inférieur à 1 bar, c'est-à-dire en ne chassant que partiellement l'air du vase à réaction.

La quantité de gaz absorbé à chaque cycle peut être réglée par deux procédés :

- soit en augmentant l'écart entre les contacts du manomètre de commande,
- soit surtout en agissant sur l'importance des volumes actifs du gaz grâce à la présence de la seringue réservoir prévue à cet effet.

## VIII - 1 - ETALONNAGE DE L'APPAREIL -

Les expériences que nous avons réalisé nous ont montré que pour un fonctionnement dans des conditions rigoureusement identiques les résultats obtenus étaient reproductibles à mieux que 1 %. Cependant toute modification dans la valeur du volume actif ou dans l'intervalle de pression de fonctionnement peut entrainer des différences dans la valeur du volume injecté à chaque cycle. Il est donc indispensable pour des mesures précises de réaliser entre chaque expérience un étalonnage. Celui-ci se fait facilement en utilisant une solution de base forte, soude ou potasse de concentration déterminée

La première inflexion est obtenue en 1 à 2 heures et permet un étalonnage précis à 0, 5 %.

## VIII - 2 - INFLUENCE DE LA VARIATION DU VOLUME ACTIF SUR LE VOLUME DE GAZ INJECTE A CHAQUE CYCLE.

En modifiant la position du piston dans la seringue réservoir, on fait varier le volume total du gaz contenu dans l'appareil. La quantité injectée par cycle dépendant de la variation de la pression, est étroitement liée à ce volume total.

Suivant le vase à réaction employé et la part plus ou moins importante de la seringue réservoir que l'on met en service, le volume de gaz injecté à chaque cycle peut être réglé entre 0, 5 et 2, 5 $cm^3$.

# CHAPITRE IX

## PLAN DE CABLAGE

Figure 21 - Panneau avant du programmateur.

a - Interrupteur général arrêt - marche

f - Fusibles

d - Compteur de cycles avec remise à zéro manuelle

g - Inverseur balayage - marche normale

c - Contacteur bases de temps : 1 - 1/2 - 1/4

e - Pose de plume

n - Interrupteur marche-arrêt du moteur "cinétique"

h - Interrupteur marche-arrêt de l'agitation ;

m - Interrupteur pose de la plume (marche-arrêt)

k - Interrupteur du déroulement du papier : marche-arrêt-continue

NB : La remise à zéro du potentiomètre cinétique se fait sur le panneau arrière.

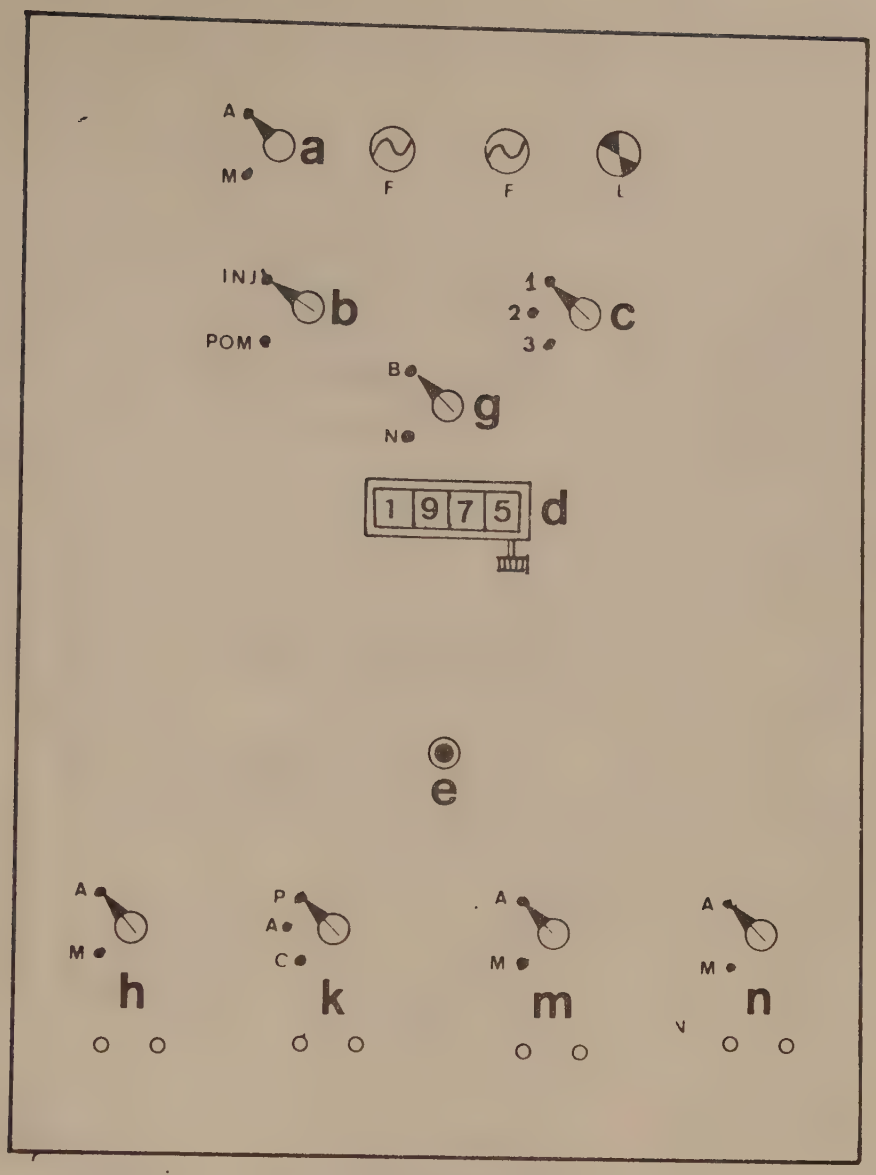



Figure 21

PANNEAU AVANT DE LA BURETTE A GAZ

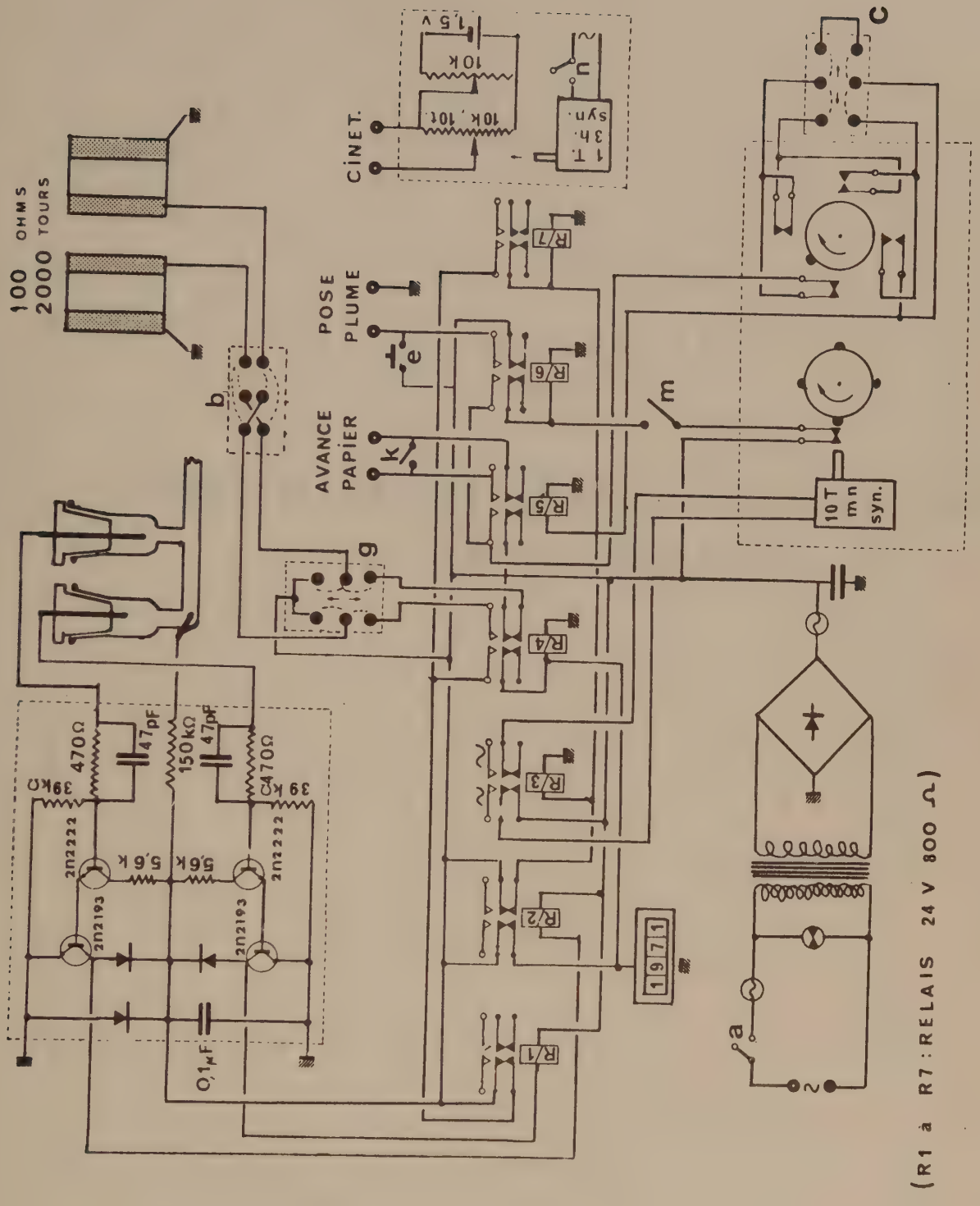



Figure 22

Plan de cablage de la burette à gaz

# 3 ème P A R T I E

## APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'ABSORPTION A 25° DE $CO_2$ (1 BAR) PAR DES SOLUTIONS DE KOH

# CHAPITRE X

## APERCU THEORIQUE

L'étude des réactions chimiques dans lesquelles entre le gaz carbonique a été et demeure depuis une trentaine d'annéesun sujet de choix pour,à la fois, l'industrie, la biologie, la chimie et la physique. Aussi une bibliographie sur ce corps prend rapidement une proportion très grande avec une centaine de publications annuelles.

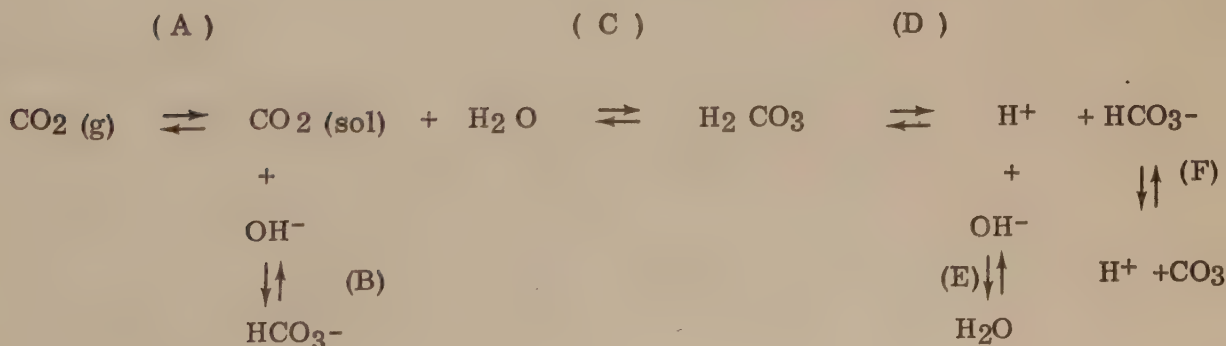
Le système :

$CO_2$ , $H_2CO_3$ , $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $H_2O$ , $K^+$ (ou $Na^+$) , $H_3O^+$, $OH^-$

se révéle comme susceptible d'illustrer de très nombreuses lois fondamentales de la chimie. En effet, d'une part le gaz carbonique, anhydride d'un diacide faible, se dissout très facilement dans les liquides, et, d'autre part, la réaction d'hydratation de $CO_2$ n'est pas instantanée , elle peut se faire avec des vitesses très différentes suivant le pH.

Depuis les travaux de MAC BAIN en 1912 [7] qui a mis en évidence le premier, une vitesse d'hydratation de la molécule de $CO_2$ , on peut avoir un aperçu de la question grâce aux monographies de R. BRINKMAN en 1933 [8] et de D. KERN en 1960 [9]

La chaine des réactions qui se produisent lors de l'absorption du $CO_2$ par une solution alcaline est la suivante :



La réaction ( A ) représente le processus physique de la dissolution du gaz.

La dissociation de $H_2CO_3$ pouvant être considérée comme pratiquement instantanée, les équations C et D sont à envisager ensemble :

$$CO_2 \text{ (sol)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Tous les travaux qui ont été entrepris ont eu pour objet de déterminer les constantes de vitesse et d'équilibre de toutes les équations schématisées ci-dess

Suivant la conception classique, la constante d'équilibre d'une réaction se calcule à partir des constantes de vitesse des 2 réactions inverses :

$$A + B \xrightarrow{k1} C$$

$$C \xrightarrow{k2} A + B$$

Ce qui se traduit dans le cas de l'acide carbonique par la mesure, d'un côté, de la vitesse d'hydratation du dioxyde de carbone dans des solutions alcalines et, d'un autre côté, de la vitesse de deshydratation par acidification des solutions de carbonates.

D'aprés PINSENT et ROUGTON [10], suivant le pH du milieu le processus réactionnel peut être différent :

1° pour pH $<$ 8 on a :

Hydratation :

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{k1} H_2CO_3 \qquad (4)$$

Déshydratation :

$$H_2CO_3 \xrightarrow{k2} CO_2 + H_2O \qquad (5)$$

2° pour pH $>$ 10

Hydratation :

$$CO_2 + OH^- \xrightarrow{k3} HCO_3^- \qquad (6)$$

Deshydratation :

$$HCO_3^- \xrightarrow{k4} CO_2 + OH^- \qquad (7)$$

Sur la figure 23 , nous donnons un schéma théorique des réactions de $CO_2$ proposées suivant le pH du milieu réactionnel, en situant celui-ci par rapport à la courbe de neutralisation de l'acide carbonique par une base forte .

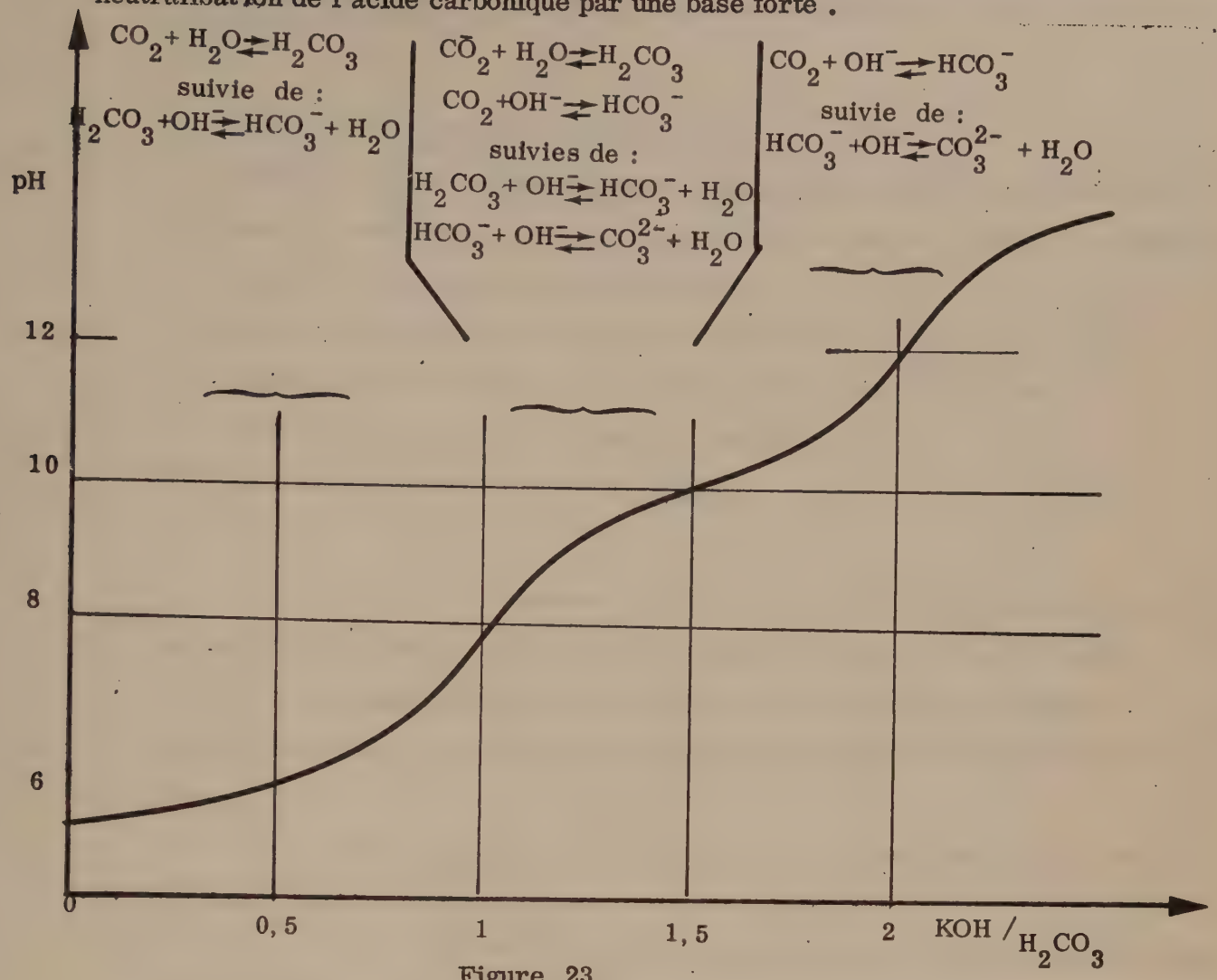



Figure 23

Courbe théorique de neutralisation de l'acide carbonique

De très nombreuses difficultés expérimentales ( et théoriques) apparaissent dès que l'on cherche à séparer les différentes étapes de l'action de $CO_2$ sur une base forte ou sur un tampon carbonate-hydrogénocarbonate .

Le problème de l'absorption d'un gaz accompagnée d'une réaction chimique a été abordé théoriquement par VAN KREVELEN en 1948 [11] et par DANCKWERTS en 1950 [12] . Leurs travaux, bien que relativement anciens, sont toujours utilisés comme base de départ des recherches actuelles .

Considérons un gaz immobile surmontant une solution de réactif immobile également .

L'étude mathématique de la réaction amène à envisager les étapes élèmentaires suivantes :

1° - Dans la phase gazeuse, migration des molécules vers l'interface.
2° - A l'interface gaz-liquide, passage du gaz dans la solution (loi de HENRY)
3° - Dans la phase liquide, réaction du gaz et du solvant pour donner le composé (I)
4° - Migration de (I) vers la zone de réaction.
5° - Réaction entre (I) et le corps (II) contenu dans la masse du solvant.
6° - Migration dans le solvant du corps (II) vers la zone de réaction.
7° - Diffusion dans la masse du composé résultant
8° - Variation de la force ionique du milieu.

Suivant la concentration des corps en présence, l'agitation du milieu et sa composition, certaines des étapes que nous venons d'indiquer deviennent prépondérantes dans le déroulement du processus : de plus une variation continue des concentrations des réactifs dans la solution à forcément lieu.

Pour permettre une simplification indispensable de leurs calculs, les auteurs ont été amenés à faire certaines hypothèses.

VAN KREVELEN considère que la diffusion du gaz vers l'interface est suffisamment rapide pour que sa pression partielle au-dessus du liquide soit uniforme, il considére aussi que la masse des 2 réactifs ne varie pas sensiblement, que la hauteur du liquide dans le réacteur est telle que les produits de la réaction ne diffusent pas dans l'ensemble de la solution.

Pour les mesures expérimentales, l'on se heurte à des difficultés identiques pour séparer les étapes du phénoméne. Dans le cas du gaz carbonique, le problème est particulièrement délicat du fait de la relativement grande solubilité de ce gaz et de la vitesse importante avec laquelle se déroulent les phases successives de son hydratation.

Les études expérimentales qui ont été faites, l'ont été la plupart du temps en transposant à l'échelon laboratoire les appareillages industriels et en s'efforçant de minimiser au maximum l'influence du plus grand nombre possible des stades intermédiaires que nous avons signalés. C'est ainsi que POHORECKI 1: admet que le passage du gaz dans la phase liquide est suffisamment rapide pour qu l'on puisse admettre un équilibre suivant la loi de Henry.

Par un trés violent brassage du milieu, on peut éliminer les gradients de concentration, par un temps de contact gaz-liquide trés court, on évite un changement de composition du milieu, par l'utilisation de mélanges tampons, le pH est maintenu constant. Uemploi de grandes surfaces de contact facilite la dissolution du gaz. Qulques uns des dispositifs employés pour réaliser ces conditions particulières sont : des colonnes à remplissage [14] [15] [16], une agitation de la solution dans des récipients clos contenant le $CO_2$ [17], [18], le barbottage du gaz dans le liquide [19], [20] ou encore un jet laminaire dans une atmosphère connue.

La caractéristique commune de toutes ces expériences étant de modifier le milieu le moins possible.

Les procédés analytiques employés pour déterminer extemporanément le $CO_2$ ayant réagit, sont assez variés, ils font appel à des techniques manométriques [21], photométriques [22], thermométriques [23] [ ] radioactivité [17] gravimétriques [32]. Des mesures de pH ont également été faites avec des électrodes de verre permettant de suivre la déshydratation du $CO_2$ apres mélange rapide d'un acide fort et de carbonates. [24]

En opérant dans des conditions telles qu'un seul des constituants du milieu varie d'une manière notable en cours d'expérience, les différents auteurs ont pu simplifier les problèmes posés et ramener les réactions aux pseudo ordres 1 ou zéro.

Malgré celà, l'exploitation des résultats nécessite l'introduction de nombreux coefficients arbitraires pour tenir compte des facteurs extérieurs tels que : agitation, viscosité, composition des gaz, force ionique, forme des appareils, type de remplissage des colonnes etc.... ; les constantes sont alors déterminées par extrapolation des courbes obtenues lors de série de mesures obtenues dans des conditions voisines. Les deux processus d'hydratation de $CO_2$ suivant le pH du milieu, sont caractérisés par des constantes de vitesse très différentes :

Pour les pH $<$ 8, la réaction est assez lente, la valeur à 25° C généralement adoptée pour la constante de l'équation de vitesse du pseudo premier ordre :

$$\frac{d\ (\ CO_2\ )}{dt} = k_1\ (CO_2)$$

est :

$$k_1 = 0,03 \quad sec^{-1}\ mol^{-1}\ l^{-1} \qquad [9]$$

pour les pH $>$ 10 la vitesse d'hydratation est beaucoup plus grande : l'on trouve

$$k_3 = 8500\ sec^{-1}\ mol^{-1}\ l^{-1} \qquad [9]$$

comme constante dans l'équation différentielle

$$\frac{d\ (CO_2)}{dt} = k_3\ (OH^-)\ (CO_2)$$

La vitesse de l'hydratation y étant assez lente, les mesures sont relativement aisées quel que soit le procédé expérimental lorsque l'on opère dans la zone de pH $<$ 8 : ( mélange carbonate - hydrogénocarbonate), aussi sont-elles le plus nombreuses que l'on rencontre dans la littérature.

Au dessus de pH = 10, la plus grande vitesse de la réaction rend les expériences plus délicates et certaines contraintes deviennent obligatoires comme par exemple, travailler aux alentours de 0°C pour ralentir le phénomène.
Les calculs théoriques sont aussi plus délicats car l'appauvrissement en réactifs de la couche limite devient trop important pour être négligé, il est aussi nécessaire de tenir compte de l'échauffement local de la solution et de l'erreur alcaline de l'électrode dans les mesures de pH.

Depuis quelques années, on assiste à un regain d'intérêt pour les études d'absorption du $CO_2$ par les solutions alcalines avec la découverte de catalyseurs d'absorption tels que HClO [13] les amines, [18,26] les arsénites etc

Malgré le grand nombre de travaux que nous avons passés en revue nous n'avons trouvé aucun auteur qui aborde expérimentalement l'absorption du $CO_2$ dans des solutions de pH compris entre 8 et 10 où les 2 processus d'hydratation deviennent compétitifs. PASIUK - BRONIKOWSKA en 1971 [14] pense que sa méthode permettra cette étude. Notons aussi que GIANETTO DEMALDE [20] , PAYNE [27] , COMSTOCK [28] ont travaillé dans des milieux inclus en partie dans cette zone, mais leurs recherches purement industrielles n'ont pas envisagé l'obtention de résultats théoriques.

## CHAPITRE XI

## UTILISATION DE LA BURETTE A GAZ POUR L'ETUDE DE L'ABSORPTION DE $CO_2$ (1 BAR) PAR KOH ( à 25° C )

En traitant cet exemple, il n'a pas été dans nos intentions de retrouver ou de vérifier les résultats antérieurs obtenus par les différents auteurs, mais d'aborder le problème de l'absorption du $CO_2$ sous son aspect global en utilisant les possibilités de notre appareillage.

Nous avons vu que dans le but de diminuer l'ordre des réactions et de faciliter les calculs, on s'efforce de ne faire varier que très peu le milieu. Aussi, aucun des chercheurs qui ont travaillé la question, n'a tracé la courbe donnant la variation du pH au cours de la neutralisation d'une solution de base forte par l'anhydride carbonique, cet aspect du problème de l'absorption de $CO_2$ n'étant pas partie intégrante de la cinétique de l'hydratation.

A fortiori, nous n'avons trouvé aucune mention d'un tracé expérimental de cette cinétique au cours de la réalisation complète, dans la solution, des deux réactions schématiques.

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3$$

et

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow 2KHCO_3$$

La burette à gaz se prête particulièrement bien à ces mesures.

Pour tester et régler notre appareillage, nous nous sommes proposé d'étudier les réseaux de cinétique et de pH de l'absorption du $CO_2$ dans des solutions de KOH à différentes concentrations.

### XI - 1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

XI - 1 - a - Les solutions de KOH utilisées ont été préparées à l'abri du $CO_2$ avec une solution mère KOH 4, 00M elle-même dosée, ajustée et réalisée à partir de KOH purissime RIEDEL 'DE HAHN, et d'eau bidistillée, dégazée sous vide. Le gaz carbonique provient de l'Air Liquide il est de qualité " U " (99, 999 %

La pression de $CO_2$ dans la burette était de $1 \pm 0{,}002$ bar , correction étant faite de la pression de la vapeur d'eau à 25° par une su pression dans l'appareil de 30 cm d'eau ( voir chapitre VII la réalisation pratique).

XI-1-b- Le Volume du liquide réactif est déterminé en mesurant le poids d'eau nécessaire pour remplir exactement la chambre à réaction, celle-ci étant en état de fonctionnement, c'est-à-dire : électrode de verre et jonction liquide en place ainsi que le barreau magnétique d'agitation (toujours le même)

XI-1-c- La jonction liquide est réalisée par un siphon rodé à remplissage de silice comme décrit au chapitre VIII.

XI-1-d- Les enregistrements du pH et du temps d'absorption ont lieu simultanément sur 2 enregistreurs PHILIPS 2210 synchronisés.

L'enregistrement obtenu avec 14, 61 $cm^3$ de KOH 4, 00M qui comporte 3000 points et mesure environ 3 m x 1 m50 illustre d'une manière indiscutable par ses chiffres la finesse des tracés que l'on peut obtenir.

L'on peut remarquer que l'enregistrement cinétique se compose très nettement de 3 portions de courbes avec changement de pente aux équivalences de $K_2CO_2$ et de $KHCO_3$. ( figure 26 )

On se rend compte aussi qu'il est possible de déterminer avec une très bonne approximation la position des 2 stœchiométries de l'acide carbonique en utilisant uniquement l'enregistrement cinétique. Une étude plus attentive de la représentation, montre bien que la 2éme partie est pratiquement rectiligne. Nous avons réalisé une série de courbes (figure26) avec des concentrations en KOH différentes; le volume "actif" de $CO_2$ étant réglé pour chaque expérience de manière à obtenir un nombre de points enregistrés suffisamment important pour obtenir une très bonne précision. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des essais réalisés.

| KOH | MILLIMOLES $CO_2$ TOTAL | Cm3 $CO_2$ CYCLE | Nbre CYCLES | DUREES (se |
|---|---|---|---|---|
| 4 M | 0, 05844 | 0, 4860 | 2940 | 530.000 |
| 2 M | 0, 02922 | 0, 4410 | 1620 | 290.000 |
| 0, 5M | 0, 007305 | 0, 3643 | 490 | 53.000 |
| 0, 5M | 0, 02815 (*) | 0, 3651 | 1885 | 61.000 |
| 0, 2M | 0, 01126 (*) | 0, 2759 | 998 | 88.000 |
| 0, 2M | 0, 002922 | 0, 2748 | 260 | 26.000 |

(*)dans le vase de 56, 3 $cm^3$

Pour les courbes correspondant à 4M, 2M, et 0, 5M nous avons utilisé un vase à réaction de volume utile 14, 61 $cm^3$, pour la concentration 0, 2M, nous avons employé un vase plus grand de 56, 3 $cm^3$.

Pour rendre les expériences comparables entre elles, il est nécessaire de ramener le temps d'absorption global à celui qui serait nécessaire pour des quantités identiques de base ( 1 molécule).

D'autre part, la possibilité de faire varier le volume de $CO_2$ mis en jeu par cycle, ainsi que nous l'avons indiqué au chapitre VI, permet de maintenir la durée du cycle élèmentaire dans des limites compatibles avec le bon fonctionnement de l'appareillage (10 secondes environ). C'est dans ce but que nous avons utilisé le volume de gaz maximum avec KOH 4M et minimum pour 0, 2M.

Cependant pour l'expérience avec KOH 0, 2M, la courbe obtenue avec le vase de 14, 61 $cm^3$ , bien que comportant 260 points, ne présente pas une précision suffisante, c'est pourquoi, nous avons utilisé pour cet essai un récipient de 56, 3 $cm^3$ qui nous permet d'obtenir un nombre de points plus important (998 au lieu de 260), remarquons que la proportionnalité des quantités de gaz employés pour les essais est très satisfaisante :

$$\frac{14,61}{56,3} = 0,2595 \qquad \frac{260}{998} = 0,2605$$

soit une erreur inférieure à 0, 5 %. Lorsque l'on emploie des vases de forme et de capacité différentes,il y a lieu de tenir compte d'une variation importante dans la cinétique de l'absorption, en effet les surfaces de contact liquide-gaz sont de valeurs différentes, et l'agitation du milieu joue un rôle important dans le phénomène étudié.

Afin de déterminer expérimentalement le coefficient de conversion pour la cinétique, nous avons réalisé la même expérience avec KOH 0, 5M successivement avec les 2 vases employés.

Le rapport des temps mis avec chacun des deux récipients pour atteindre la première inflexion donne facilement le facteur cherché.

En attribuant l'indice 1 au vase de 14, 61 $cm^3$ et 2 à celui de 56, 3 $cm^3$ on peut écrire :

$$\frac{t1}{V1} = A \frac{t2}{V2}$$

on trouve :

$$A = 0,950 \pm 0,005$$

XI - 2 - PRECISION DES MESURES ET REPRODUCTIBILITE

Ces données ne peuvent être déterminées que par l'expérience.

XI- 2 - a- Les f. e. m sont lues à $\pm$ 0, 1 mV et leurs valeurs sont reproductibles à $\pm$ 0, 5mV pour 2 expériences identiques consécutives.

XI - 2 -b - Le volume de $CO_2$ utilisé pour un cycle donné ne peut être connu qu'en faisant le rapport du volume théorique calculé de gaz pour la totalité de la réaction et du nombre de cycle qui a été nécessaire pour réaliser le tracé. Plusieurs expériences faites dans les mêmes conditions ont montré que l'écart mesuré était de $\pm$ 1% dans le nombre de cycles.

Nous avons cependant observé que pour deux cycles successifs quelconques, il pouvait y avoir parfois une différence importante de l'ordre de 10 % dans le volume de gaz mis en jeu. On se rend compte de ces variations en mesurant la durée des cycles avec un chronomètre. Une irrégularité dans le temps traduit une irrégularité du volume gazeux absorbé. Le nombre très important de cycles nécessaires pour un tracé permet une correction statistique de ces écarts qui ne se remarquent pratiquement pas sur les enregistrements.

XI - 2 - c - La mesure du temps sur le papier d'enregistrement manque de précision du fait que, d'abord les 25 cm de largeur du graphique représentent en général plusieurs heures et que, ensuite, malgré sa haute définition, le potentiomètre 10 tours qui délivre à l'enregistreur de cinétique une tension régulièrement croissante avec le temps n'offre pas une continuité parfaite du contact bobinage curseur.

L'emploi d'un chronomètre pour noter le temps exact écoulé au bout d'un certain nombre de cycles, permet d'avoir une échelle rigoureuse.

Une série d'expériences identiques, nous a montré que la durée totale était reproductible à 3 % près.

Des essais "à blanc" sans solution, nous ont montré que les fuites de gaz vers l'extérieur étaient de l'ordre de 4 cycles/24 h donc négligeables.

## XI - 3 ETALONNAGE DES ELECTRODES POUR LA MESURE DE $(H^+)$

Dans le cas des solutions concentrées, et particulièrement lorsqu'il s'agit de base ou d'acide forts, de très nombreuses et importantes corrections sont à introduire dans la mesure de l'activité des ions $H^+$

Dans le cas de la potasse et de ses carbonates, les courbes classiques d'étalonnage de l'électrode de verre ou d'hydrogène, ne se confondent avec la droite théorique :

$$E = \frac{R\,T}{F} \operatorname{Log} \left( H^+ \right)$$

que pour des concentrations analytiques de KOH $< 0,1M$

De plus, il est nécessaire de tenir compte

a ) de la force ionique du milieu : pour la réaction globale

$$2OH^- + CO_2 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2\,H^+$$

On a augmentation de la force ionique dont l'expression est donnée au fur et à mesure de l'absorption par :

$$I = (K^+) + (CO_3^{2-}) \qquad (8)$$

pour la réaction :

$$H_2O + CO_3^{2-} + CO_2 \rightleftharpoons 2HCO_3^-$$

on observe au contraire une diminution de la force ionique suivante :

$$I = 1,5\,(K^+) - 0,5\,(HCO_3^-) \qquad (9)$$

b ) de l'erreur alcaline de l'electrode de verre ce qui se traduit par un "écrasement" de la courbe d'étalonnage.

c ) du coefficient d'activité des ions présents qui est différent de 1 vu la forte concentration de la solution.

d ) de l'ionisation incomplète des solutions de KOH de concentration $> 0,1$ M

e ) du potentiel de jonction

f ) du produit ionique du solvant, celui-ci peut-être déterminé pour des solutions

assez diluées notamment par la méthode utilisée au laboratoire de Chimie minérale [29], mais celle-ci n'est pas applicable à notre cas où nous travaillons à des pH très élevés.

Quelles que soient les influences des divers facteurs que nous venons de passer en revue, le problème de l'évoluation de ( $OH^-$) avec une électrode de verre peut être abordé dans notre cas avec une précision suffisante si l'on tient compte que les résultats donnés dans la littérature sont obtenus après de très nombreuses simplifications.

Dans un milieu fortement alcalin, la réponse d'une électrode de verre est très lente, elle met parfois plusieurs heures pour donner une valeur stable et reproductible, bien qu'entachée, nous le rappelons d'une forte erreur alcaline. Dans les mêmes conditions, l'électrode à hydrogène fonctionne correctement et l'indication qu'elle fournit sur l'activité des ions ($H^+$) n'est soumise qu'à l'erreur due au potentiel de jonction.

Nous avons donc effectué l'étalonnage de notre électrode de verre par rapport à celle à hydrogène placée dans les mêmes conditions.

Comme $[K^+]$ ne varie pas lors du tracé des courbes d'absorption du $CO_2$, nous avons fait l'étalonnage "à potassium constant" par dilution automatique programmée, des solutions aqueuses de KOH servant à nos expériences, par KCl à la même concentration :

| | |
|---|---|
| KOH 0, 2 M dilué par | KCl 0, 2M |
| KOH 0, 5 M | KCl 0, 5 M |
| KOH 2 M | KCl 2 M |
| KOH 4 M | KCl 3, 5 M ( * ) |

L'extrapolation que nous faisons ici entre l'influence de KCl et de $K_2CO_3$ ou $KHCO_3$ sur la variation des propriétés ioniques du milieu a été justifié par PINSENT [30]. La difficulté que représente la lenteur de mise en équilibre de l'électrode de verre est facilement résolue par les mesures automatiques de dilution, en adoptant un cycle long avec répétition de l'enregistrement du potentiel ( voir III -4-a)

( * ) la solubilité de KCl dans le milieu ne permet pas d'atteindre 4M, 3, 5M correspond à très peu près à la solution saturée.

La présence d'une concentration constante en ions potassium permet de minimiser l'influence de ceux-ci sur le fonctionnement de l'électrode de verre, et d'autre part le temps assez long (1 à 6 jours) que dure le tracé de nos courbes d'absorption permet de travailler à l'équilibre et, d'une manière reproductible.

Nous vous donnons dans le tableau 3 et les figures 24 et 25, les résultats des mesures d'étalonnage par dilution de nos électrodes de verre et d'hydrogène pour les différentes concentrations en ions $K^+$.

Les courbes nous permettent de connaitre les valeurs expérimentales de :

$$E_V = f\left[OH^-\right] \quad \text{et} \quad E_H = g\left[OH^-\right]$$

pour une concentration analytique connue de $OH^-$. Comme d'autre part, la formule de NERNST permet de relier $E_H$ et $(H^+)$ on déduit, le pH correspondant à une valeur donnée du potentiel à l'électrode de verre :

$$E_V \longrightarrow \left[OH^-\right]_a \longrightarrow E_H \longrightarrow (H^+) \longrightarrow pH$$

## XI - 4 - REMARQUES SUR LES COURBES D'ETALONNAGE OBTENUES

Afin d'avoir une information expérimentale sur la fiabilité des courbes d'étalonnage, nous avons répété celles-ci à plusieurs reprises au cours de nos expériences.

Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1° - Pour l'électrode de verre ou à hydrogène, l'étalonnage par dilution n'est fidéle et reproductible que, dans un intervalle de 1 à 1/1.000. Pour une dilution plus grande, les erreurs introduites, en particulier par le dégorgement du siphon, rendent les mesures moins précises. On observe en effet, des différences de 1mV et plus, pour deux tracés successifs et, pour des dilutions de plus de mille fois lorsque l'on opère avec des cycles de durée différente (3mm et 9 mm).

2° - Pour l'électrode de verre, particulièrement dans les milieux concentrés (KOH 4M et 2M), deux étalonnages, l'un précédant et l'autre suivant une expérience d'absorption de $CO_2$, ne sont identiques à 0,1 mV près que si l'on prend soin de faire dégorger l'électrode 24 heures au moins dans de l'eau distillée et de plus en fonctionnement, c'est-à-dire avec un montage complet, siphon, calomel et pH mètre branchés.

## TABLEAU N° 3

ETALONNAGE A 25° DE $E_V$ et $E_H$ PAR DILUTION AVEC KCl DES SOLUTIONS DE KOH ( $K^+$ CONSTANT )

| $[OH^-]$ anal. | log $[OH^-]$ | 4 M | | 2 M | | 0, 5 M | | 0, 2 M | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $-E_V$ | $-E_H$ | $-E_V$ | $-E_H$ | $-E_V$ | $-E_H$ | $-E_V$ | $-E_H$ |
| 4 | 0, 602 | 411, 0 | 1081, 0 | | | | | | |
| 3, 6 | 0, 556 | 410, 2 | 1079, 8 | | | | | | |
| 3, 2 | 0, 505 | 409, 3 | 1077, 5 | | | | | | |
| 2, 8 | 0, 447 | 408, 3 | 1076, 0 | | | | | | |
| 2, 4 | 0, 380 | 407, 2 | 1072, 3 | | | | | | |
| 2 | 0, 301 | 406, 3 | 1070, 5 | 405, 4 | 1074, 0 | | | | |
| 1, 8 | 0, 255 | | | 404, 5 | 1072, 0 | | | | |
| 1, 6 | 0, 204 | 405, 1 | 1067, 0 | 403, 5 | 1070, 0 | | | | |
| 1, 4 | 0, 146 | | | 402, 7 | 1067, 5 | | | | |
| 1, 2 | 0, 0792 | 402, 5 | 1061, 5 | 400, 9 | 1064, 8 | | | | |
| 1, 0 | 0 | | | 399, 4 | 1061, 5 | | | | |
| 0, 8 | -0, 097 | 398, 0 | 1054, 0 | 397, 0 | 1057, 6 | | | | |
| 0, 6 | -0, 222 | 395, 0 | 1048, 4 | 393, 5 | 1051, 0 | | | | |
| 0, 5 | -0, 302 | | | | | 391, 0 | 1048, 9 | | |
| 0, 45 | -0, 347 | | | | | 389, 8 | 1046, 2 | | |
| 0, 40 | -0, 398 | 388, 5 | 1039, 0 | 388, 0 | 1042, 4 | 387, 4 | 1044, 0 | | |
| 0, 35 | -0, 456 | | | | | 385, 1 | 1040, 0 | | |
| 0, 30 | -0, 523 | 383, 5 | 1032, 1 | 384, 2 | 1035, 0 | 382, 2 | 1036, 0 | | |
| 0, 25 | -0, 602 | | | | | 379, 0 | 1031, 5 | | |
| 0, 20 | -0, 699 | 376, 8 | 1021, 5 | 374, 8 | 1024, 7 | 374, 5 | 1025, 7 | 373 | 1027, 7 |
| 0, 18 | -0, 745 | | | | | | | 370, 5 | 1025, 5 |
| 0, 16 | -0, 796 | | | | | | | 368 | 1022, 4 |
| 0, 15 | -0, 824 | | | 368, 0 | 1071, 5 | 368, 0 | 1018, 5 | | |
| 0, 14 | -0, 854 | | | | | | | 364, 5 | 1019, 0 |
| 0, 12 | -0, 921 | | | | | | | 361, 3 | 1015, 0 |
| 0, 10 | -1, 000 | 360, 5 | 1004, 8 | 358, 5 | 1007, 5 | 358, 0 | 1008, 4 | 356, 2 | 1010, 5 |
| 0, 08 | -1, 097 | | | | | | | 350, 2 | 1005, 0 |
| 0, 075 | -1, 125 | | | | | 350, 3 | 1001, 0 | | |
| 0, 060 | -1, 222 | | | | | | | 343, 0 | 993, 5 |
| 0, 050 | -1, 301 | 343, 0 | 988, 0 | 343, 0 | 990, 0 | 340, 2 | 991, 3 | | |
| 0, 040 | -1, 398 | 337, 2* | 981, 8* | | | | | 333, 5 | 983, 7 |
| 0, 0375 | -1, 426 | | | | | 333, 0 | 984, 0 | | |
| 0, 0300 | -1, 523 | | | | | | | 326, 0 | 980, 0 |
| 0, 0250 | -1, 602 | | | 324, 1* | 974, 0* | 322, 8 | 968, 2 | | |
| 0, 0200 | -1, 699 | 320, 0* | 964, 3* | | | | | 317, 1 | 970, 5 |
| 0, 0150 | -1, 824 | | | | | | | 309, 5 | 963, 0 |
| 0, 0125 | -1, 903 | | | 306, 7* | 957, 0* | 305, 2 | 956, 5 | | |
| 0, 0100 | -2, 000 | 303, 1* | 947, 0* | | | | | 299, 0 | 953, 0 |
| 0, 005 | -2, 301 | 286, 0* | 929, 5* | | | | | 281, 5 | 935, 7 |
| 0, 001 | -3, 000 | 246, 5* | 888, 5* | 244, 0* | 894, 2* | | | | |

* Mesures "ponctuelles ".

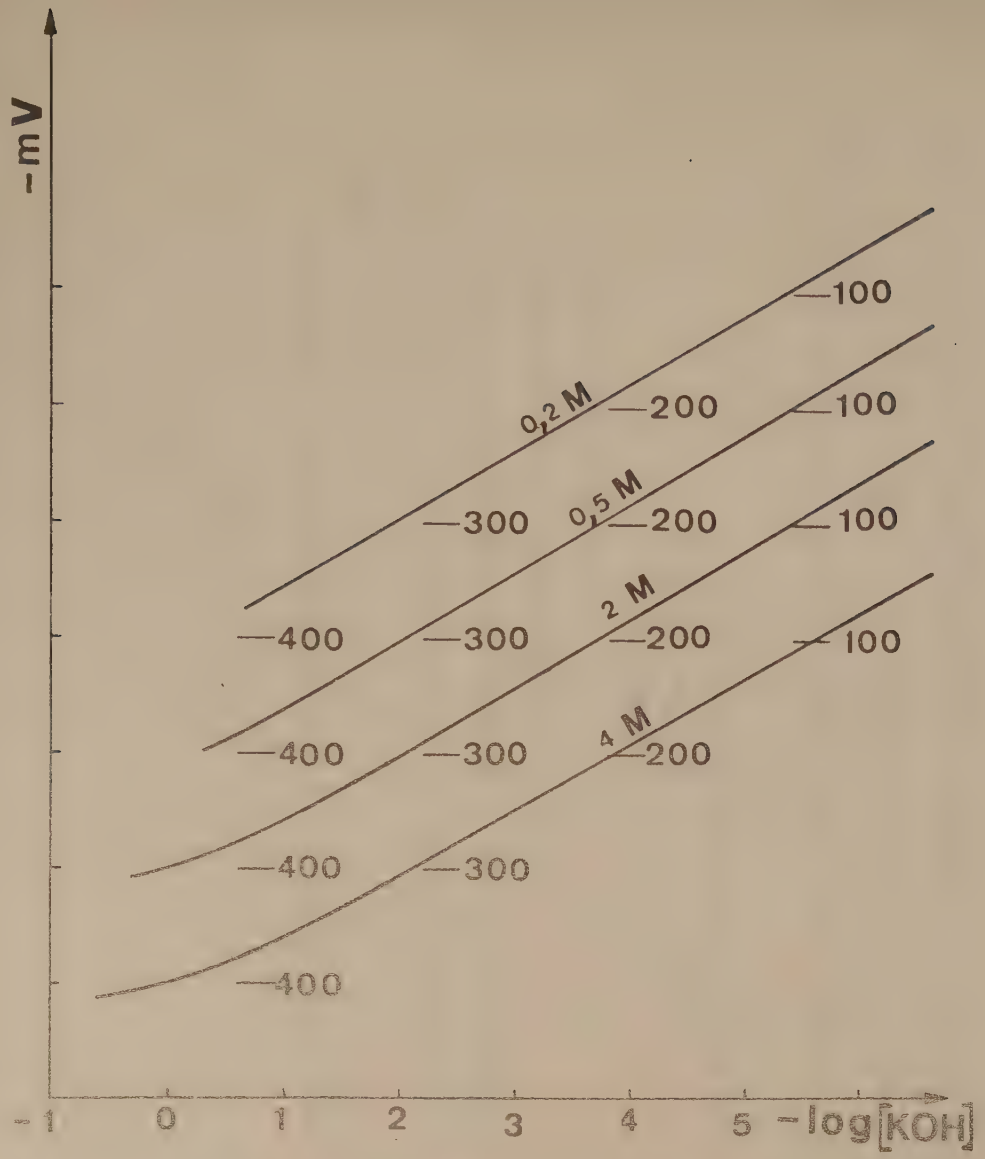



Figure 24

Etalonnage de l'électrode de verre

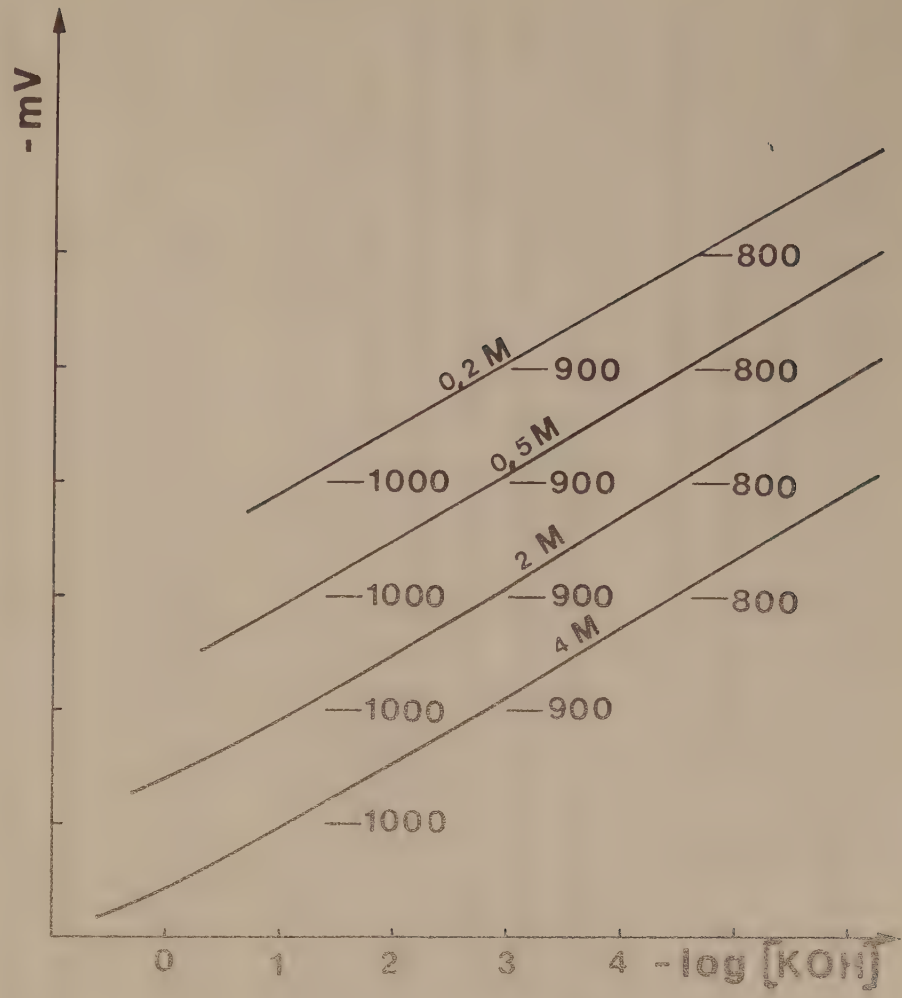



Figure 25

Etalonnage de l'électrode à hydrogène

3° - On voit nettement sur les graphiques 24 et 25 que les courbes d'étalonnage ne sont plus entièrement rectilignes pour $OH^- > 0,1M$.

L'on sait que ceci est dû au fait que KOH n'est plus entièrement dissocié pour les concentrations supérieures à 0,1M [29] .

4° - Nous avons indiqué que la dilution automatique n'était utilisable avec précision que pour un intervalle de 1 à 1000. Nous voyons donc que par ce procédé, on ne peut obtenir avec KOH 4M de bons résultats que dans les limites 0,1 à 0,04M, ce qui est peu. Nous avons donc été amenés à compléter cet étalonnage par des mesures "ponctuelles" à l'aide de solutions préalablement convenablement diluées, et dont, naturellement, la préparation a été faite avec toutes les précautions désirables en particulier à l'abri du $CO_2$ .

Pour les mesures, la solution étant renouvelée à plusieurs reprises, nous avons ainsi pu tracer l'étalonnage jusqu'à $[OH^-] = 10^{-3}$

Nous avons ainsi obtenu une droite pour un intervalle de concentration suffisant pour que l'on puisse raisonnablement la prolonger par extrapolation, sans risque d'erreur, vers des concentrations très faibles en $OH^-$ $(10^{-7})$

## XI - 5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS POUR L'ABSORPTION DE $CO_2$

Les tableaux 4 à 7 donnent les résultats des mesures réalisées lors des expériences faites à partir de KOH 4M 2M 0,5 M et 0,2M et en fonction du rapport :

$$x = \frac{\text{2 x nombre de molécules } CO_2 \text{ absorbées}}{\text{nombres des ions } K^+}$$

On trouve sur ces tableaux :

1° - La valeur donnée par l'électrode de verre.

2° - La valeur correspondante de l'électrode à hydrogène déduite de la correspondance des étalonnages par l'intermédiaire des concentrations analytiques en ions $OH^-$ comme vu précédamment.

3° - Le pH déduit de la force électromotrice donnée par l'électrode à hydrogène suivant :

$$pH = \frac{E_H - 245,5}{59,0} \qquad (10)$$

formule dans laquelle : 245, 5 représente la f. e. m. à 25° C de l'électrode au calomel saturée et 59, 0 la valeur du terme $2,3 \frac{RT}{F}$ de la formule de NERNST( pente de la droite d'étalonnage de $E_H$ )

4° - le pH

5° - Le temps expérimental d'absorption.

6° - Le temps d'absorption rapporté à une molécule de KOH

7° - La constante $k'_3$ calculée d'une réaction du pseudo premier ordre suivant les calculs détaillés page 81

Le graphique 26 donne les réseaux obtenus pour "x" compris entre 0 et 2, la vitesse d'absorption étant beaucoup plus grande pour les valeurs de "x" entre 1 et 2, l'échelle adaptée pour rendre l'ensemble du réseau cinétique, ne convient pas dans l'intervalle 0 -1 . Sur le graphique 27, nous donnons à plus grande échelle la représentation de la portion du dessin correspondant à $0 < x < 1,2$.

## CHAPITRE XII

## ESSAIS D'INTERPRETATION DU RESEAU CINETIQUE OBTENU

Les 3 branches obtenues sont la traductions expérimentale des différents processus réactionnels du $CO_2$ sur le milieu.

1° branche : elle correspond aux solutions de pH supérieur à 11,5. Dans ces conditions la réaction du 2° ordre :

$$CO_2 \text{ dis.} + OH^- \longrightarrow HCO_3^- \qquad (\longrightarrow CO_3^{2-})$$

étant la plus lente, est prépondérante et détermine la vitesse globale du système : Classiquement on a :

$$V = k_3 \ (CO_2 \text{ dis}) \ (OH^-) \qquad (10)$$

V dépend donc de la concentration du $CO_2$ présent dans la solution ainsi que du pH de celle-ci.

L'étude de l'équation (10) se fait à partir de la relation :

$$V = \frac{dy}{dt} = k_3 (a-y) \ (b-2y) \qquad (11)$$

dans laquelle :

"a" est l'activité de $CO_2$ dissous au temps t = o

"b" l'activité des ions ($OH^-$) au temps t = o

"y" le $CO_2$ dissous entré en réaction au temps t.

La courbe que nous avons tracée nous permet de connaitre effectivement à chaque instant la quantité de $CO_2$ qui s'est dissous dans la solution depuis le début de l'expérience donc le "y" de l'équation (11).

D'après POHORECKI [13], le passage physique de $CO_2$ dans la solution se fait avec une vitesse considérablement plus grande que l'hydratation. On peut donc considérer que, dans nos expériences, le $CO_2$ dissous est, à la surface du liquide, toujours en équilibre avec la phase gazeuse. Par conséquent, entre 2 points enregistrés consécutifs on a, en première approximation, une variation négligeable de la quantité de $CO_2$ dissous présent dans le liquide, celle qui

a réagi ayant été remplacé . Comme d'autre part , la pression du gaz carbonique surmontant est toujours de 1 bar $\pm \varepsilon$ , on peut émettre l'hypothèse qu'entre deux points consécutifs de notre tracé, la concentration du dioxyde de carbone dissous est constante .

Nous sommes donc dans des conditions expérimentales pour lesquelles l'ordre de la réaction d'hydratation , normalement du seçond ordre se réduit au pseudo premier ordre, sa vitesse est alors exprimée par:

$$\frac{dCO_2}{dt} = V = k'_3 \ (OH^-) \qquad (12)$$

où $k'_3$ est la constante $k_3$ multipliée par un facteur tenant compte de la concentration du gaz carbonique dissous ( constante )

Pour que l'équation (12 ) soit applicable à l'ensemble de la première branche de la courbe, il faut que la vitesse d'hydratation ne soit pas influencée par les variations dues à l'évolution de la réaction .

DANCKWERTS et SHARMA [31] indiquent que la vitesse " V " dépend de la force ionique du milieu ; PINSENT et ses collaborateurs [30] pensent que pour des solutions relativement diluées ( de l'ordre de 0, 05 M) la force ionique a peu d'influence ( moins de 2

Pour les forces ioniques élevée , ces mêmes auteurs admettent que l'influence de la force ionique n'est plus négligeable et donnent une formule expérimentale permettant de calculer la variation de la constante du 2 éme ordre en fonction de la force ionique du milieu

$$\log k_3 = 3,77 + 0,26\ I \qquad (13)$$

Nous avons vu que dans nos solutions , la force ionique variait pour la zone de pH supérieure à 11 suivant :

$$I = (K^+) + (CO_3^{2-}) \qquad (8)$$

L' on doit donc prévoir une variation de la valeur de $k'_3$ dans la formule ( 13 ) au fur et à mesure de l'absorption du gaz carbonique .

Une autre hypothése peut être faite également sur les ions présents dans la solution : suivant PINSENT [30] l'on se trouve exclusivement en présence d'ions $CO_3^{2-}$ pour les concentrations en ions $OH^-$ supérieures à 0, 1 M ; tout l'hydrogénocarbonate qui se forme se transformant instantanément en carbonate .

Cet auteur admet que, même, à (OH-) = 0, 0018 M (p H # 11) l'erreur qué l'on commet en négligeant $HCO_3^-$ est bien inférieure à 5%.

Du fait de l'absence de $HCO_3^-$ il n'y a donc pas lieu de prendre en considération l'influence de la réaction inverse :

$$HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + OH^-$$

Par suite des remarques que nous venons de faire, on peut écrire que lorsqu'une molécule de $CO_2$ est absorbée par la solution de KOH, 2 ions $OH^-$ disparraissent et le $CO_2$ absorbé est égal au $CO_2$ ayant réagi .

Pour une valeur quelconque, comprise entre 0 et 1 du rapport " x " que nous avons défini plus haut :

$$x = \frac{2 \text{ . nombre de molécules de } CO_2 \text{ absorbé}}{\text{nombre d'ions } K^+}$$

nous pouvons écrire :

$$x = \frac{2 \cdot \left[CO_3^{2-}\right] \cdot \text{volume solution}}{\left[K^+\right] \cdot \text{volume solution}}$$

soit :

$$x = \frac{2 \cdot \left[CO_3^{2-}\right]}{\left[K^+\right]} \qquad (14)$$

pour cette valeur de x, il restera en $OH^-$ libres :

$$\left[OH^-\right]_x = \left[OH^-\right]_{in} - 2\left[CO_3^{2-}\right]_x \qquad (15)$$

ou du fait des hypothèses faites :

$$\left[OH^-\right]_x = \left[OH^-\right]_{in} - 2\left[CO_3^{2-}\right]_x \qquad (16)$$

Nous pouvons remplacer la vitesse d'absorption de $CO_2$ par celle de disparition des $OH^-$

$$V = \frac{d(CO_2)}{dt} = \frac{d(OH^-)}{dt} = k'_3 \left[\left[OH^-\right]_{in} - (2CO_{2\,abs})\right]_x$$

soit en tenant compte de (16)

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = -\frac{d(OH^-)}{dt} = k'_3 \left[OH^-\right]_x \qquad (17)$$

En intégrant, nous avons :

$$k'_3\, t = 2,3 \left[ \log \left[OH^-\right]_{in} - \log \left[OH^-\right]_x \right] \qquad (18)$$

En passant aux activités:

$$k'_3\, t = 2,3 \left[ \log\ (OH^-)_{in} - \log\ (OH^-)_x \right]$$

Le produit ionique $K_e$ du solvant pour les milieux concentrés et très basiques de nos expériences est difficilement accessible, mais pour une concentration initiale en KOH donnée, on peut admettre que $K_e$ varie peu au cours de l'absorption du $CO_2$.

Nous écrivons donc :

$$k'_3\, t = 2,3 \left[ \log \frac{K_e}{(H^+)_{in}} - \log \frac{K_e}{(H^+)_x} \right]$$

soit :

$$\boxed{k'_3\, t = 2,3 \left[ pH_i - pH_x \right]} \qquad (19)$$

Les hypothèses que nous avons faites conduisent donc à conclure que la vitesse d'absorption du gaz $CO_2$ par des solutions de pH > 11 dépend uniquement du pH, avec pour les fortes concentrations en base, une correction à apporter pour la variation de force ionique.

Le réseau que nous avons obtenu, fournit toutes les données nécessaires à la vérification de ces hypothèses en permettant de calculer la valeur de $k'_3$ tout au long de l'absorption (tableaux 4 à 7 et figures 26 et 27 ).

Pour les concentrations 0, 5M et 0, 2M en KOH, la valeur obtenue de $k'_3$ est parfaitement constante de x = 0 à x = 0, 95 ( figure 28), ce qui justifie les hypothèses que nous avons faites. Pour KOH 4M et 2M, on remarque une variation régulière de $k'_3$. Ceci est très probablement lié à l'influence de la variation de la force ionique du milieu pour les solutions concentrées, ainsi que l'a signalé PINSENT[3] La dissociation intervient aussi très probablement pour une part non négligeable.

- La poursuite du calcul de $k'_3$ au delà de x = 0, 95 montre que tout se passe comme si la réaction n'était plus du pseudo premier ordre ou comme si l'on était en présence d'un effet cat alytique aux environs de l'équivalence de $K_2 CO_3$ .

Ce phénomène est bien mis en évidence sur les figures 29 et 30 où l'on voit un maximum trés net de la valeur de $k'_3$ pour x#1, 03 soit pour des pH de l'ordre de 10, 5 à 11.

Nous pensons qu'il y a vraissemblablement dans cette zone une cathalyse due aux ions $OH^-$ et à la présence en minime quantité de $HCO_3^-$ On sait en effet [13] que, les cathalyseurs d'hydratation du $CO_2$ sont des acides faibles et que leur action est d'autant plus efficace que le pH est élevé.

Au delà de x = 1, 03 , le calcul de $k'_3$ indique clairement que l'on n'est plus en présence d'une réaction du pseudo premier ordre.

## TABLEAU 4

ABSORPTION PAR KOH 4M (sur 0, 05844 molécule) 25° C - 1 bar

| x | $-E_V$ (mV) | $-E_H$ (mV) | $-\log (H^+)_x$ | $\Delta \log (H^+)_x$ | t exp. (en milliers de secondes) | t/mol KOH | $k'_3 .10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0, | 411 | 1081, 0 | 14, 161 | | | | |
| 0, 1 | 409 | 1078, 0 | 14, 110 | 0, 051 | 1, 20 | 20, 60 | 5, 70 |
| 0, 2 | 404, 9 | 1068, 0 | 13, 943 | 0, 218 | 5, 01 | 85, 80 | 5, 85 |
| 0, 3 | 402, 0 | 1063, 0 | 13, 857 | 0, 304 | 6, 95 | 118, 90 | 5, 88 |
| 0, 4 | 399, 0 | 1057, 6 | 13, 760 | 0, 400 | 9, 20 | 157, 40 | 5, 87 |
| 0, 5 | 395, 2 | 1050, 0 | 13, 635 | 0, 525 | 11, 96 | 205, 0 | 5, 90 |
| 0, 6 | 391, 3 | 1042, 2 | 13, 504 | 0, 657 | 14, 98 | 255, 8 | 5, 92 |
| 0, 7 | 385, 2 | 1032, 8 | 13, 345 | 0, 815 | 18, 38 | 314, 5 | 5, 97 |
| 0, 8 | 376, 0 | 1021, 0 | 13, 144 | 1, 017 | 22, 90 | 391, 9 | 5, 98 |
| 0, 85 | 368, 5 | 1013, 6 | 13, 019 | 1, 142 | 25, 70 | 439, 8 | 6, 00 |
| 0, 90 | 357, 7 | 1001, 5 | 12, 825 | 1, 345 | 29, 3 | 501, 4 | 6, 18 |
| 0, 925 | 350, 4 | 996, 3 | 12, 726 | 1, 435 | 31, 2 | 533, 9 | 6, 20 |
| 0, 950 | 341, 0 | 985, 8 | 12, 547 | 1, 625 | 33, 5 | 573, 2 | 6, 52 |
| 0, 975 | 326, 0 | 970, 0 | 12, 288 | 1, 873 | 36, 6 | 627, | 6, 88 |
| 1 | 283, 0 | 927, 0 | 11, 600 | 2, 560 | 41, 5 | 710 | 8, 30 |
| 1, 025 | 217, 0 | 658, 0 | 10, 381 | 3, 780 | 46, 5 | 796 | 10, 95 |
| 1, 050 | 187, 0 | 828, 7 | 9, 885 | 4, 275 | 53 | 907 | 10, 86 |
| 1, 075 | 175, 0 | 815, 5 | 9, 661 | 4, 500 | 62 | 1061 | 9, 77 |
| 1, 100 | 165, 5 | 806, 0 | 9, 500 | 4, 660 | 73 | 1250 | 8, 59 |
| 1, 2 | 143, 0 | 784, 0 | 9, 127 | 5, 034 | 114 | 1950 | 5, 95 |
| 1, 3 | 126, 5 | 766, 0 | 8, 822 | 5, 340 | 155 | 2652 | 4, 96 |
| 1, 4 | 113, 7 | 752, 5 | 8, 593 | 5, 568 | 196 | 3353 | 3, 82 |
| 1, 5 | 102, 8 | 741, 0 | 8, 398 | 5, 763 | 237 | 4055 | 3, 27 |
| 1, 6 | 93, 3 | 731, 0 | 8, 229 | 5, 932 | 276 | 4760 | 2, 87 |
| 1, 7 | 83, 8 | 721, 5 | 8, 068 | 6, 093 | 320 | 5435 | 2, 56 |
| 1, 8 | 72, 3 | 709, 5 | 7, 856 | 6, 305 | 360 | 6160 | 2, 36 |
| 1, 85 | 65, 2 | 702, 8 | 7, 750 | 6, 410 | 381 | 6520 | 2, 26 |
| 1, 9 | 56, 6 | 692, 5 | 7, 576 | 6, 585 | 403 | 6895 | 2, 20 |
| 1, 95 | 45, 8 | 681, 0 | 7, 381 | 6, 780 | 425 | 7272 | 2, 14 |
| 2 | 38, 5 | 673, 0 | 7, 245 | 6, 915 | 455 | 7786 | 2, 05 |
| 2, 025 | 29, 5 | 662, 5 | 7, 068 | 7, 092 | 480 | 8214 | 1, 99 |
| 2, 050 | 23, 0 | 657, 0 | 6, 975 | 7, 185 | 525 | 8832 | |

TABLEAU N° 5

ABSORPTION PAR KOH 2 M ( sur 0, 02922 molécule ) 25° C - 1 bar

| x | - Ev | - $E_H$ | -log $(H^+)_x$ | Δ log $(H^+)_x$ | t exp (en milliers | t/mol KOH de secondes | $k'_3.10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 405, 4 | 1074, 0 | 14, 042 | | | | |
| 0, 1 | 403, 0 | 1071, 0 | 13, 385 | 0, 057 | 0, 745 | 25, 50 | 5, 19 |
| 0, 2 | 399, 8 | 1063, 0 | 13, 857 | 0, 185 | 2, 38 | 81, 45 | 5, 22 |
| 0, 3 | 396, 0 | 1056, 3 | 13, 742 | 0, 300 | 3, 85 | 131, 75 | 5, 24 |
| 0, 4 | 391, 8 | 1049, 5 | 13, 628 | 0, 414 | 5, 30 | 181, 38 | 5, 26 |
| 0, 5 | 387, 0 | 1042, 3 | 13, 506 | 0, 536 | 6, 85 | 234, 40 | 5, 28 |
| 0, 6 | 380, 8 | 1033, 5 | 13, 365 | 0, 677 | 8, 60 | 294, 30 | 5, 30 |
| 0, 7 | 373, 9 | 1024, 8 | 13, 210 | 0, 832 | 10, 48 | 358, 65 | 5, 34 |
| 0, 8 | 363, 5 | 1014, 2 | 13, 030 | 1, 012 | 12, 75 | 436, 35 | 5, 34 |
| 0, 85 | 356, 4 | 1006, 3 | 12, 895 | 1, 247 | 14, 35 | 491, 10 | 5, 38 |
| 0, 90 | 345, 5 | 995, 7 | 12, 716 | 1, 326 | 16, 55 | 565, 4 | 5, 40 |
| 0, 925 | 337, 5 | 987, 0 | 12, 569 | 1, 473 | 18, 25 | 624, 5 | 5, 43 |
| 0, 950 | 328, 0 | 978, 0 | 12, 415 | 1, 627 | 20, 00 | 685 | 5, 47 |
| 0, 975 | 310, 0 | 960, 5 | 12, 149 | 1, 923 | 22, 0 | 753 | 5, 78 |
| 1, 000 | 281, 7 | 932, 0 | 11, 620 | 2, 422 | 25, 0 | 855 | 6, 52 |
| 1, 025 | 229, 0 | 880, 0 | 10, 754 | 3, 288 | 29, 0 | 992 | 7, 63 |
| 1, 050 | 199, 0 | 850, 0 | 10, 246 | 3, 796 | 34, 0 | 1146 | 7, 62 |
| 1, 075 | 185, 0 | 835, 0 | 9, 992 | 4, 050 | 39, 8 | 1362 | 6, 84 |
| 1, 100 | 176, 5 | 826, 0 | 9, 839 | 4, 203 | 47, 1 | 1610 | 6, 00 |
| 1, 2 | 154, 5 | 805, 0 | 9, 483 | 4, 559 | 70, 0 | 2395 | 4, 38 |
| 1, 3 | 139, 5 | 790, 0 | 9, 229 | 4, 813 | 93, 2 | 3190 | 3, 47 |
| 1, 4 | 128, 0 | 778, 0 | 9, 025 | 5, 017 | 116, 7 | 3990 | 2, 90 |
| 1, 5 | 117, 5 | 767, 5 | 8, 847 | 5, 195 | 140 | 4790 | 2, 50 |
| 1, 6 | 106, 8 | 757, 0 | 8, 670 | 5, 372 | 164 | 5610 | 2, 21 |
| 1, 7 | 96, 8 | 746, 0 | 8, 483 | 5, 559 | 189 | 6460 | 1, 98 |
| 1, 80 | 85, 0 | 735, 0 | 8, 297 | 5, 745 | 215 | 7290 | 1, 81 |
| 1, 85 | 77, 0 | 726, 5 | 8, 153 | 5, 889 | 225 | 7700 | 1, 76 |
| 1, 90 | 70, 5 | 719, 5 | 8, 034 | 6, 008 | 237 | 8110 | 1, 71 |
| 1, 95 | 60 , 0 | 709, 0 | 7, 856 | 6, 186 | 250 | 8550 | 1, 67 |
| 2, 00 | 44, 0 | 692, 5 | 7, 576 | 6, 466 | 265 | 9050 | 1, 65 |
| 2, 05 | 29, 5 | 678, 5 | 7, 339 | 6, 703 | 290 | 9920 | 1, 56 |

TABLEAU N° 6

ABSORPTION PAR KOH 0, 5 M ( sur 0, 007305 molécule ) 25 1 C - 1 bar

| x | $E_v$ mV | $E_H$ mV | $-\log (H^+)_x$ | $\Delta \log (H^+)_x$ | t. exp. (en milliers de secondes) | t/mol KOH | $k'_3 \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 391, 0 | 1048, 9 | 13, 617 | | | | |
| 0, 1 | 389, 0 | 1045, 3 | 13, 560 | 0, 057 | 0, 25 | 29, 15 | 4, 50 |
| 0, 2 | 385, 8 | 1040, 0 | 13, 464 | 0, 153 | 0, 57 | 78, 03 | 4, 53 |
| 0, 3 | 381, 8 | 1034, 5 | 13, 374 | 0, 243 | 0, 90 | 123, 20 | 4, 54 |
| 0, 4 | 377, 7 | 1029, 2 | 13, 283 | 0, 334 | 1, 24 | 169, 75 | 4, 54 |
| 0, 5 | 373, 0 | 1023, 3 | 13, 183 | 0, 434 | 1, 60 | 219, 03 | 4, 56 |
| 0, 6 | 366, 8 | 1017, 2 | 13, 093 | 0, 524 | 1, 97 | 269, 68 | 4, 58 |
| 0, 7 | 359, 7 | 1010, 1 | 12, 960 | 0, 657 | 2, 42 | 331, 28 | 4, 57 |
| 0, 8 | 350, 0 | 1000, 1 | 12, 790 | 0, 827 | 3, 03 | 414, 78 | 4, 59 |
| 0, 85 | 342, 5 | 993, 0 | 12, 669 | 0, 951 | 3, 48 | 476, 40 | 4, 60 |
| 0, 9 | 333, 0 | 983, 5 | 12, 526 | 1, 091 | 4, 06 | 555, 8 | 4, 61 |
| 0, 925 | 326, 8 | 977, 3 | 12, 405 | 1, 202 | 4, 41 | 603, 7 | 4, 63 |
| 0, 950 | 318, 0 | 969, 7 | 12, 276 | 1, 341 | 4, 80 | 665 | 4, 66 |
| 0, 975 | 302, 0 | 954, 0 | 12, 008 | 1, 609 | 5, 15 | 705 | 5, 25 |
| 1, 000 | 278, 0 | 939, 5 | 11, 550 | 2, 067 | 5, 50 | 753 | 6, 32 |
| 1, 025 | 235, 0 | 886, 5 | 10, 864 | 2, 753 | 6, O6 | 830 | 7, 63 |
| 1, 050 | 222, 0 | 874, 0 | 10, 653 | 2, 964 | 6, 75 | 924 | 7, 38 |
| 1, 100 | 203, 0 | 855, 0 | 10, 331 | 3, 286 | 8, 20 | 1122 | 6, 74 |
| 1, 2 | 180, 5 | 832, 5 | 9, 949 | 3, 668 | 12, 50 | 1711 | 4, 94 |
| 1, 3 | 168, 5 | 821, 0 | 9, 754 | 3, 863 | 17, 50 | 2395 | 3, 71 |
| 1, 4 | 156, 5 | 809, 5 | 9, 559 | 4, 058 | 22, 75 | 3114 | 3, 00 |
| 1, 5 | 146, 5 | 799, 5 | 9, 390 | 4, 227 | 27, 80 | 3800 | 2, 56 |
| 1, 6 | 136, 0 | 788, 0 | 9, 195 | 4, 422 | 32, 90 | 4500 | 2, 26 |
| 1, 7 | 124, 5 | 776, 5 | 9, 000 | 4, 617 | 38, 00 | 5200 | 2, 04 |
| 1, 8 | 112, 5 | 765, 0 | 8, 805 | 4, 812 | 43, 00 | 5890 | 1, 88 |
| 1, 85 | 106, 0 | 758, 0 | 8, 686 | 4, 931 | 45, 40 | 6210 | 1, 83 |
| 1, 90 | 99, 5 | 751, 0 | 8, 568 | 5, 049 | 47, 90 | 6560 | 1, 77 |
| 1, 95 | 90, 0 | 741, 0 | 8, 398 | 5, 219 | 50, 50 | 6913 | 1 74 |
| 2 | 72, 0 | 723, 0 | 8, 093 | 5, 524 | 53, 50 | 7320 | 1, 73 |
| 2, 05 | 53, 0 | 703, 5 | 7, 763 | 5, 854 | 61, 00 | 8350 | 1, 61 |

TABLEAU N° 7

ABSORPTION PAR KOH 0, 2 M ( sur 0, 01126 molécules ) 25 ° C - 1 bar -

| x | $E_V$ | $E_H$ | $-\log (H^+)_x$ | $\Delta \log (H^+)_x$ | t. exp. (en milliers de secondes) | T/mol KOH | $k'_3 \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 373, 0 | 1027, 7 | 13, 258 | | | | |
| 0, 1 | 370, 0 | 1024, 2 | 13, 139 | 0, 059 | 0, 360 | 30, 37 | 4, 10 |
| 0, 2 | 367, 2 | 1021, 4 | 13, 150 | 0, 108 | 0, 716 | 60, 40 | 4, 12 |
| 0, 3 | 363, 3 | 1017, 5 | 13, 084 | 0, 174 | 1, 18 | 97, 00 | 4, 13 |
| 0, 4 | 359, 0 | 1013, 1 | 13, 010 | 0, 248 | 1, 64 | 138, 40 | 4, 12 |
| 0, 5 | 353, 4 | 1007, 3 | 12, 912 | 0, 346 | 2, 28 | 192, 90 | 4, 13 |
| 0, 6 | 348, 2 | 1002, 5 | 12, 830 | 0, 428 | 2, 90 | 244, 5 | 4, 10 |
| 0, 7 | 339, 6 | 994, 0 | 12, 686 | 0, 572 | 3, 80 | 320, 0 | 4, 12 |
| 0, 8 | 329, 5 | 983, 6 | 12, 510 | 0, 748 | 4, 95 | 427, 0 | 4, 13 |
| 0, 85 | 322, 5 | 976, 8 | 12, 395 | 0, 863 | 5, 67 | 479, 4 | 4, 15 |
| 0, 90 | 313, 8 | 967, 0 | 12, 229 | 1, 029 | 6, 75 | 569, 7 | 4, 16 |
| 0, 925 | 307, 5 | 961, 2 | 12, 131 | 1, 127 | 7, 38 | 622, 4 | 4, 17 |
| 0, 950 | 302, 5 | 956, 5 | 12, 051 | 1, 207 | 7, 90 | 666, 6 | 4, 17 |
| 0, 975 | 291, 0 | 945, 2 | 11, 859 | 1, 399 | 8, 85 | 746, 0 | 4, 32 |
| 1 | 276, 0 | 930, 0 | 11, 450 | 1, 808 | 9, 50 | 801, 5 | 5, 09 |
| 1, 025 | 255, 0 | 909, 0 | 11, 216 | 2, 042 | 10, 40 | 877, 5 | 5, 36 |
| 1, 050 | 246, 5 | 900, 5 | 11, 102 | 2, 156 | 11, 30 | 953 | 5, 21 |
| 1, 075 | 240, 5 | 894, 2 | 10, 995 | 2, 263 | 12, 45 | 1050 | 4, 96 |
| 1, 1 | 234, 0 | 887, 5 | 10, 886 | 2, 372 | 13, 7 | 1156 | 4, 72 |
| 1, 2 | 218, 0 | 871, 5 | 10, 610 | 2, 648 | 18, 3 | 1544 | 3, 95 |
| 1, 3 | 203, 5 | 857, 2 | 10, 368 | 2, 890 | 26, 0 | 2193 | 3, 03 |
| 1, 4 | 193, 2 | 847, 0 | 10, 191 | 3, 067 | 33, 7 | 2843 | 2, 48 |
| 1, 5 | 183, 1 | 836, 5 | 10, 070 | 3, 251 | 41, 4 | 3493 | 2, 14 |
| 1, 6 | 173, 5 | 827, 0 | 9, 86 | 3, 398 | 49, 5 | 4175 | 1, 87 |
| 1, 7 | 163, 5 | 816, 8 | 9, 68 | 3, 578 | 57, 3 | 4835 | 1, 70 |
| 1, 8 | 146, 5 | 799, 5 | 9, 39 | 3, 868 | 65, 2 | 5500 | 1, 62 |
| 1, 85 | 138, 5 | 791, 5 | 9, 25 | 4, 008 | 69, 1 | 5830 | 1, 58 |
| 1, 90 | 127, 5 | 780, 5 | 9, 07 | 4, 188 | 73, 0 | 6160 | 1, 57 |
| 1, 95 | 114, 0 | 767, 0 | 8, 84 | 4, 418 | 77, 1 | 6500 | 1, 56 |
| 2, 00 | 92, 5 | 745, 0 | 8, 47 | 4, 788 | 82 | 6920 | 1, 59 |
| 2, 0 5 | 69, 0 | 722, 5 | 8, 08 | 5, 178 | 88 | 7425 | 1, 61 |
| 2, 10 | 56, 5 | 710, 5 | 7, 88 | 5, 378 | | | |
| 2, 20 | 39, 0 | 694, 0 | 7, 60 | 5, 658 | | | |

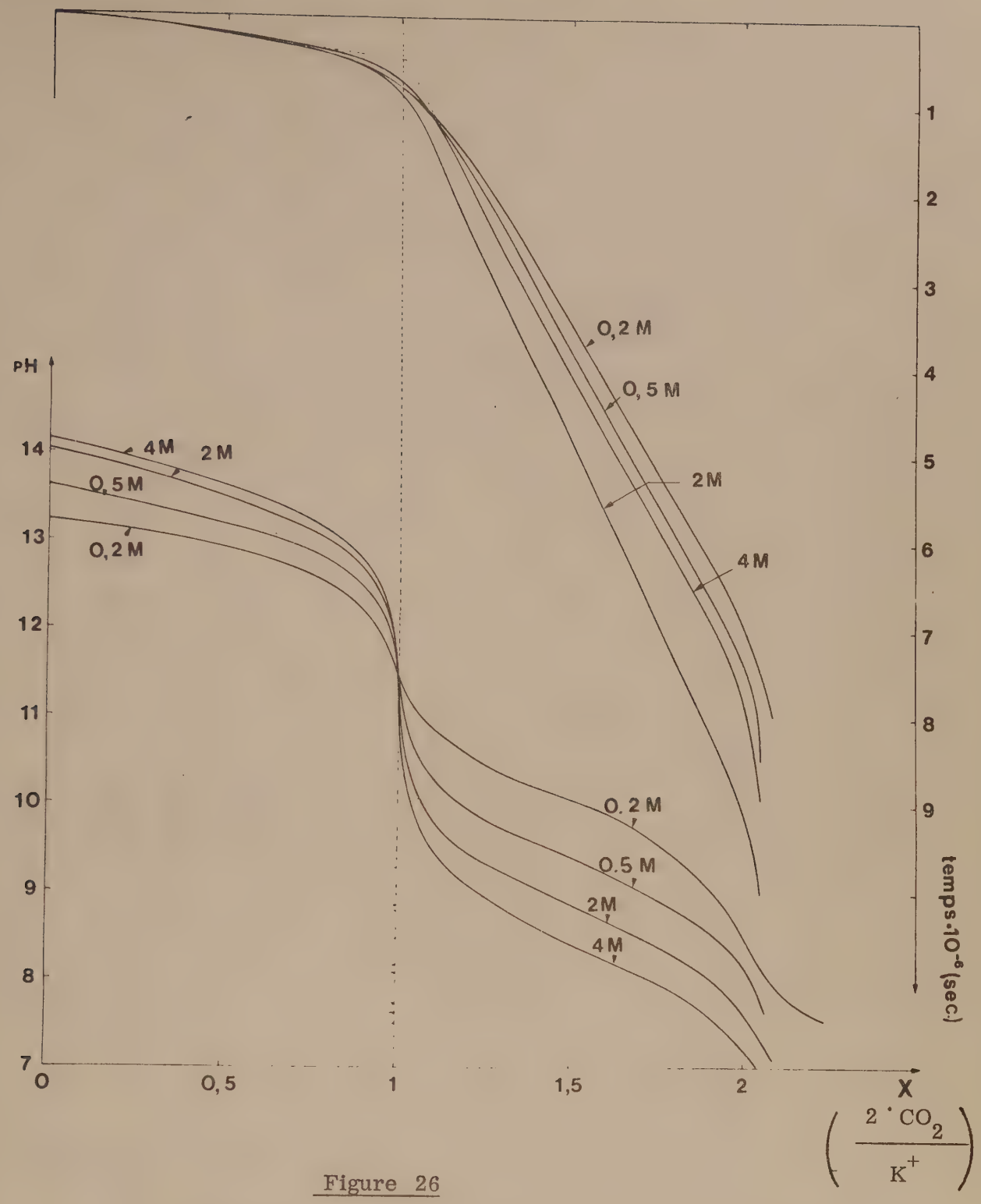



Figure 26

Absorption de $CO_2$ par KOH - Réseaux expérimentaux

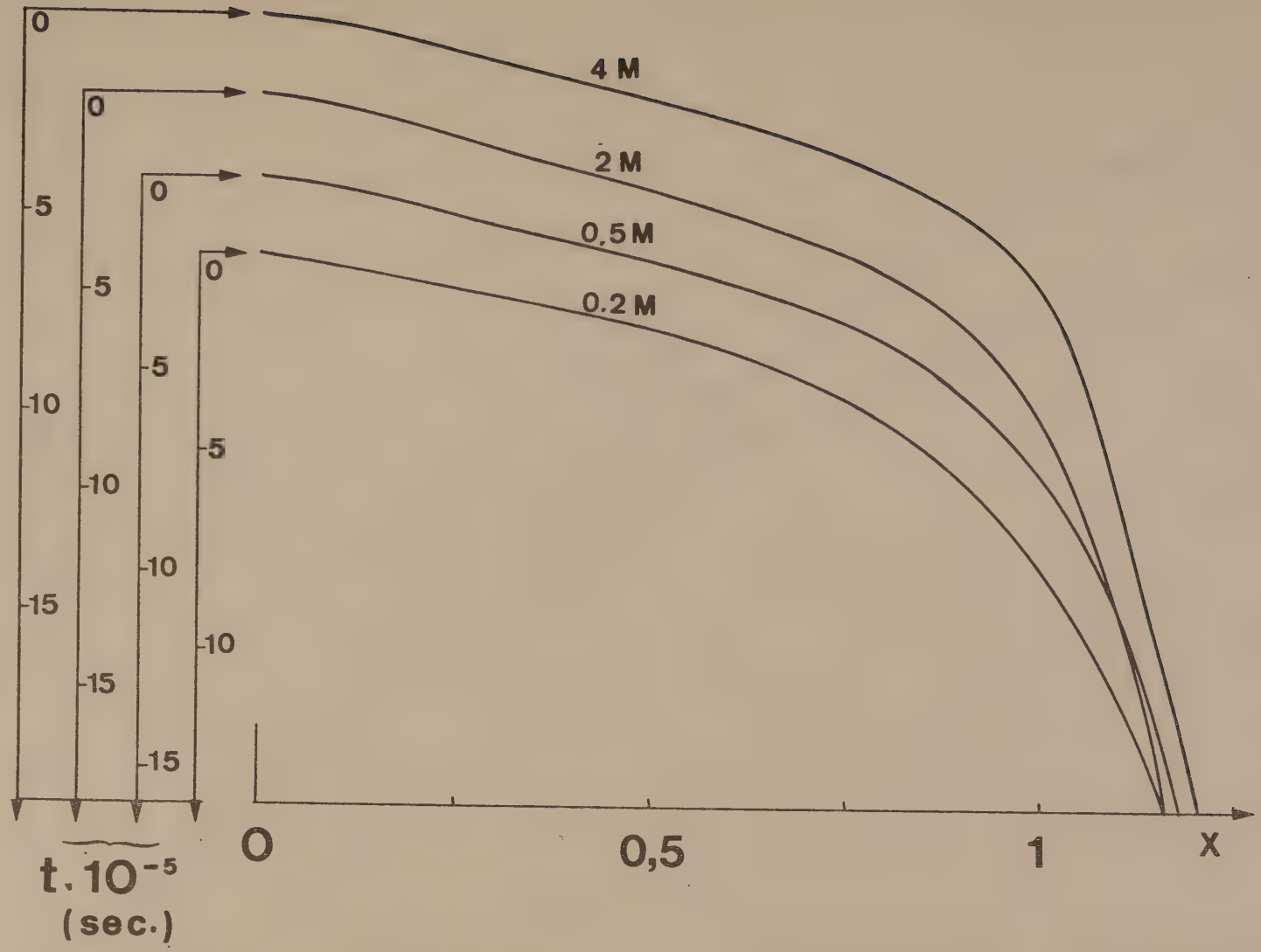



Figure 27

Absorption du $C0_2$ par KOH - éclaté du réseau expérimental cinétique entre x =0 et  = 1, 2

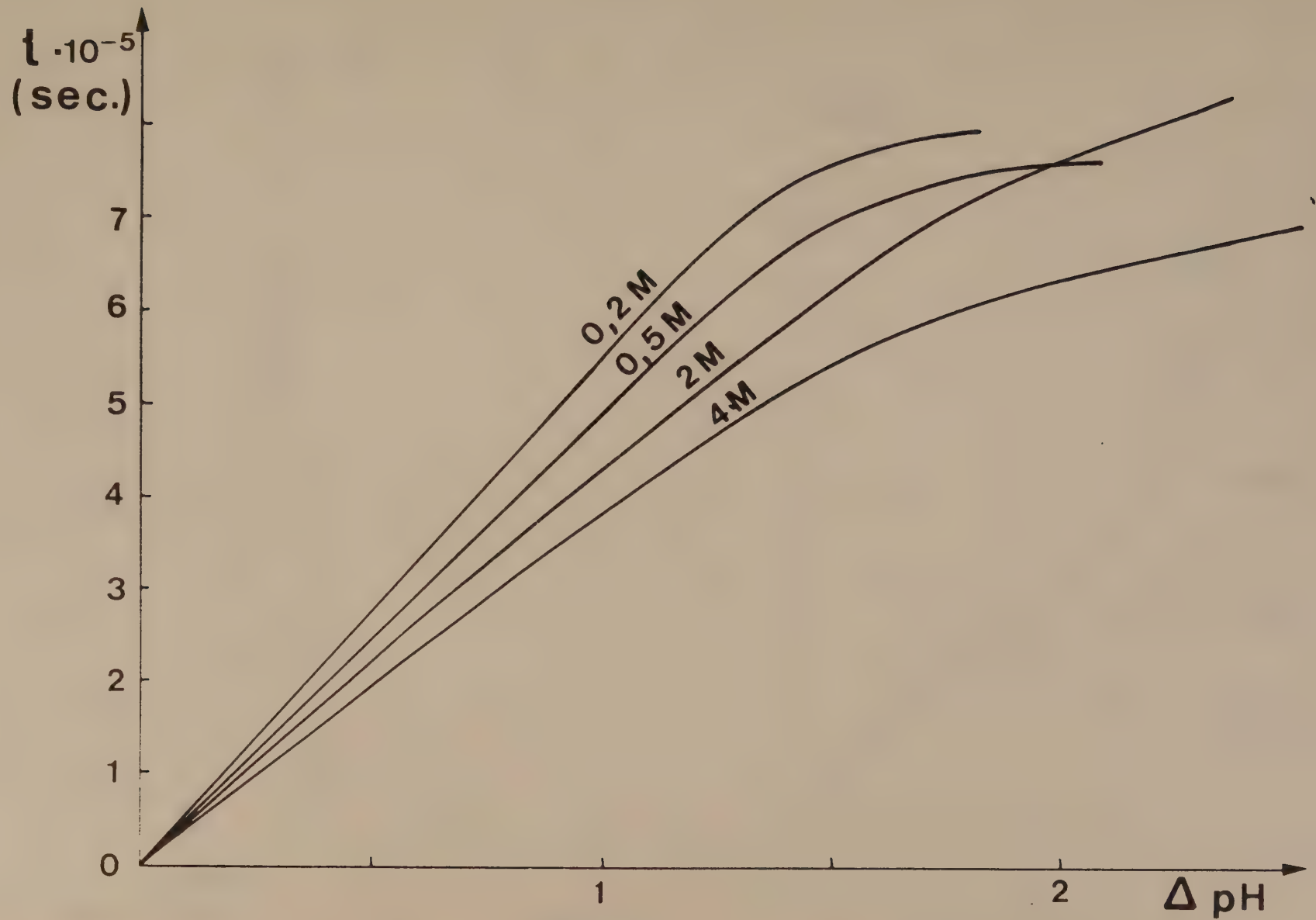



Figure 28

Cinétique de l'absorption de $CO_2$ par KOH ; $t = f(\Delta pH)$ pour $0 < x < 1$

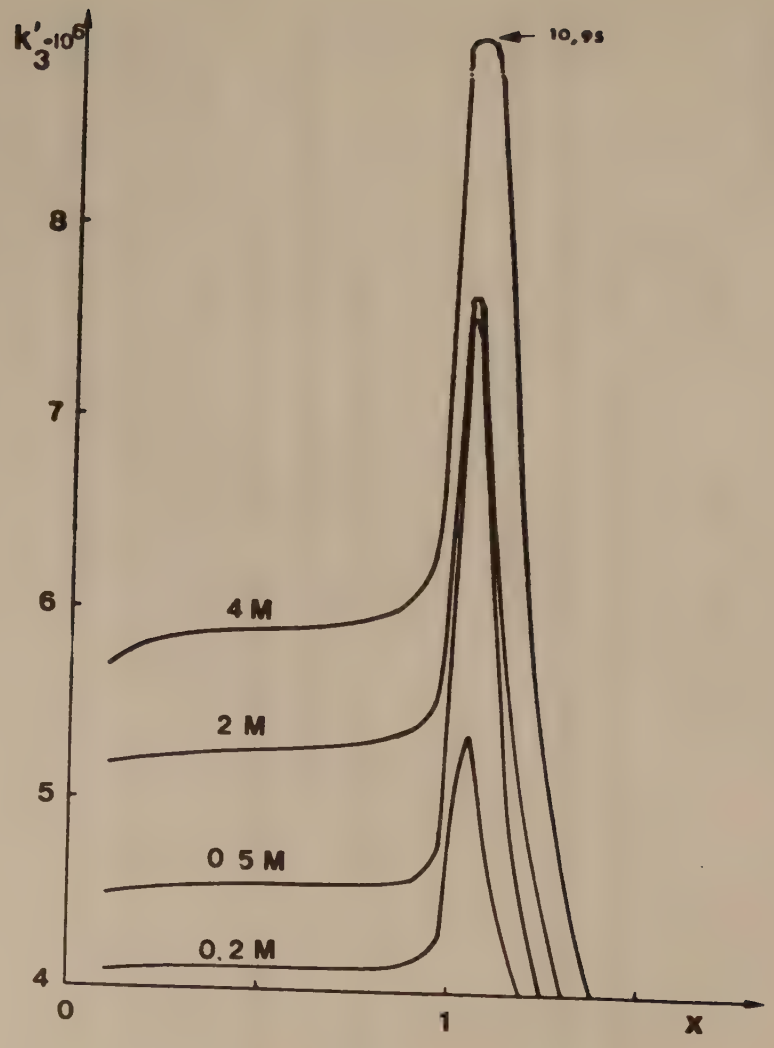



Figure 29

Réseau cinétique : $k'_3 = f(x)$

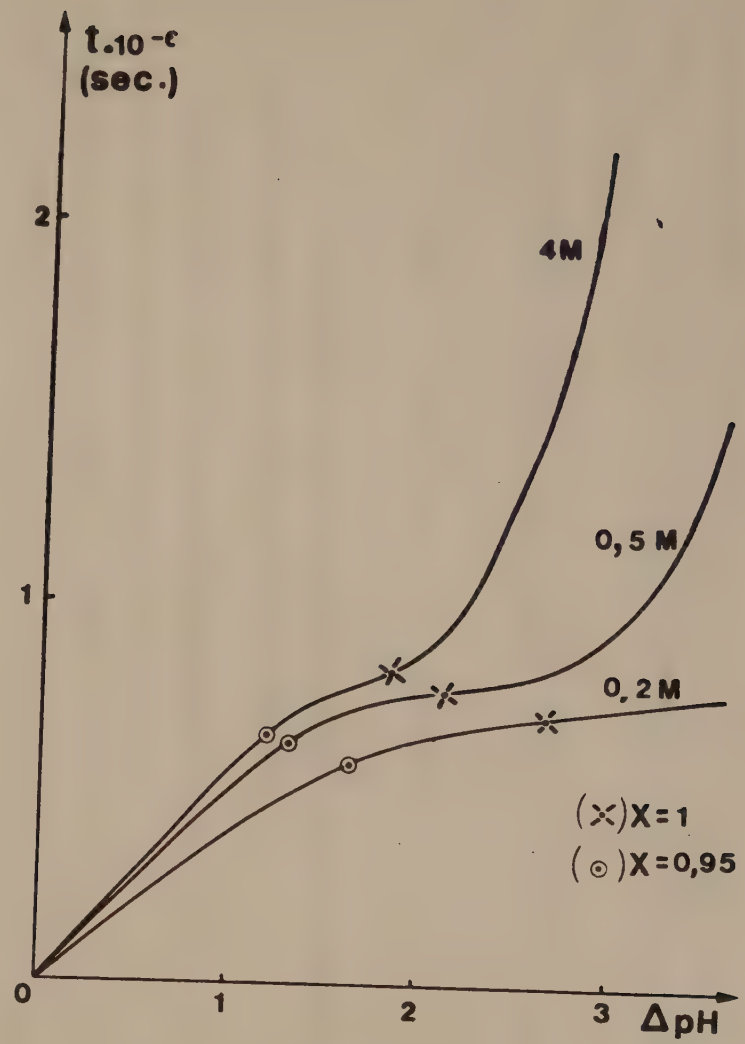



Figure 30

Réseau cinétique : t = f ( pH )

2éme branche (figure 2 6)aux 4 concentrations en KOH choisies au départ correspondant pour x = 1 des solutions pures de $K_2CO_3$ respectivement 2 M, M, 0, 25 M et 0, 1 . L'on peut donc étudier indépendamment l'absorption de $CO_2$ dans ce milieu.

Cette branche correspond aux pH compris entre 11, 5 et 8 , et à la réaction schématique :

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2KHCO_3$$

Suivant l'ensemble des résultats obtenus par les différents auteurs, il y a lieu de distinguer dans cette zone 2 intervalles de pH :

1° - entre pH 10 et 11, 5 soit approximativement entre x =1 et x = 1, 5

2° - entre pH 8 et 10 soit environ entre x = 1, 5 et x = 2 .

Comme nous avons vu au chapitre précédent, les études qui ont été menées ont conduit à envisager pour $10 < pH < 11, 5$ la réaction prépondérante du second ordre :

$$CO_2 \text{ (dis)} + OH^- \xrightarrow{k_3} HCO_3^-$$

couplée avec la réaction instantanée d'hydrolyse :

$$CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

pour la zone de pH 8 - 10 interviendrait concurrentiellement la réaction :

$$CO_2 \text{ (dis)} + H_2O \xrightarrow{k_1} H_2CO_3 \qquad (20)$$

suivie de :

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

L'eau étant en très grand excés, est considérée comme un corps de fond et la réaction (20) est donc du premier ordre par rapport à $CO_2$ , la vitesse de cette réaction s'exprime par la relation :

$$V = k'_1 \left[CO_2\right] \text{ dis} \qquad (21)$$

D'aprés DANCKWERTS [ 31 ] et PINSENT [30] , la force ionique n'intervient pas dans l'expression de la constante $k_1$ .

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que nous pouvions considérer la quantité de $CO_2$ dissous dans la solution comme constante et, cette hypothèse semble avoir été confirmée par les résultats que nous avons obtenus pour la première branche de notre cinétique.

Il est logique qu'il en soit de même pour la 2ème branche. Si l'on considére donc $CO_2$ dissous comme yant une concentration constante dans la solution, nous devrions observer deux parties dans cette branche de notre cinétique :
l'une du pseudo-premier ordre, continuation de celle que nous venons d'étudier, puis à partir de x = 1, 33 la superposition d'une réaction du pseudo-ordre zéro.

Les résultats que nous avons obtenus ne s'accordent pas avec cette interprétation on se rend compte en effet, sur le tableau 8 et sur la figure 31 que, à très peu près, le temps est une fonction linéaire de la quantité de gaz carbonique absorbé, avec comme conséquence :

La branche de cinétique enregistrée est entre x = 1, 15 et x = 1, 95
la traduction d'une réaction d'ordre zéro ou pseudo-zéro.
Nous pouvons écrire :

$$\boxed{k'_1 \, t = x - 1} \qquad (22)$$

intégrale de l'équation de vitesse (21) pour $CO_2$ (dis) = Constante.

Si dans nos expériences, l'absorption de $CO_2$ par KOH est la représentation unique de la réaction d'hydratation de l'anhydride carbonique, Il n'en est pas de même, à notre avis, pour la 2ème partie qui représente l'absorption de $CO_2$ par $K_2CO_3$ et, pour laquelle, il faut tenir compte de l'augmentation régulière de la concentration en ions $HCO_3^-$ est donc de l'équilibre.

$$CO_2 \text{ (dis)} + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^-$$

auquel s'ajoute en cours d'expériences

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \text{ (dis)}$$

L'allure de la branche de courbe cinétique obtenue ne correspond plus alors à un phénomène pur mais à un résultat global ne pouvant pas être comparé aux expériences des autres auteurs qui, nous l'avons vu, s'efforcent d'éviter toutes variations importantes du milieu.

3ème branche

Au delà de x = 2 le temps d'absorption devient rapidement très important et le refus d'absorption (sous 1 bar) se produit entre x = 2, 025 et 2, 050.

TABLEAU N° 8

ABSORPTION DE $CO_2$ PAR $K_2CO_3$

| x | $K_2CO_3$ 2 M ( KOH 4 M ) | | $K_2CO_3$ M ( KOH 2 M ) | | $K_2CO_3$ 0,25 M ( KOH 0,5 M) | | $K_2CO_3$ 0,1 M ( KOH 0,2 M ) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t.10^{-3}s$ | $k'_1.10^7$ | $t.10^{-3}s$ | $k'_1.10^7$ | $t.10^{-3}s$ | $k'_1.10^7$ | $t.10^{-3}s$ | $k'_1.10^7$ |
| 1 | (*) | | ( *) | | (*) | | ( *) | |
| 1,025 | 85 | | 135 | | 77 | | 76 | |
| 1,050 | 197 | | 291 | | 179 | | 151 | |
| 1,075 | 351 | | 507 | | | | 248 | |
| 1,1 | 540 | | 755 | | 369 | | 354 | |
| 1,2 | 1240 | | 1540 | | 958 | | 742 | |
| 1,3 | 1942 | | 2335 | | 1642 | | 1392 | |
| 1,4 | 2643 | | 3135 | | 2381 | | 2042 | |
| 1,5 | 3345 | 1,51 | 3935 | 1,22 | 3047 | 1,46 | 2692 | 1,50 |
| 1,6 | 4050 | | 4755 | | 3747 | | 3374 | |
| 1,7 | 4765 | | 5555 | | 4447 | | 4034 | |
| 1,8 | 5410 | | 6435 | | 5137 | | 4700 | |
| 1,85 | 5810 | | 6845 | | 5457 | | 5030 | |
| 1,90 | 6185 | | 7255 | | 5807 | | 5360 | |
| 1,95 | 6562 | | 7690 | | 6160 | | 5700 | |
| 2,00 | 7075 | | 8195 | | 6567 | | 6120 | |

(*) rapporté à une molécule de KOH

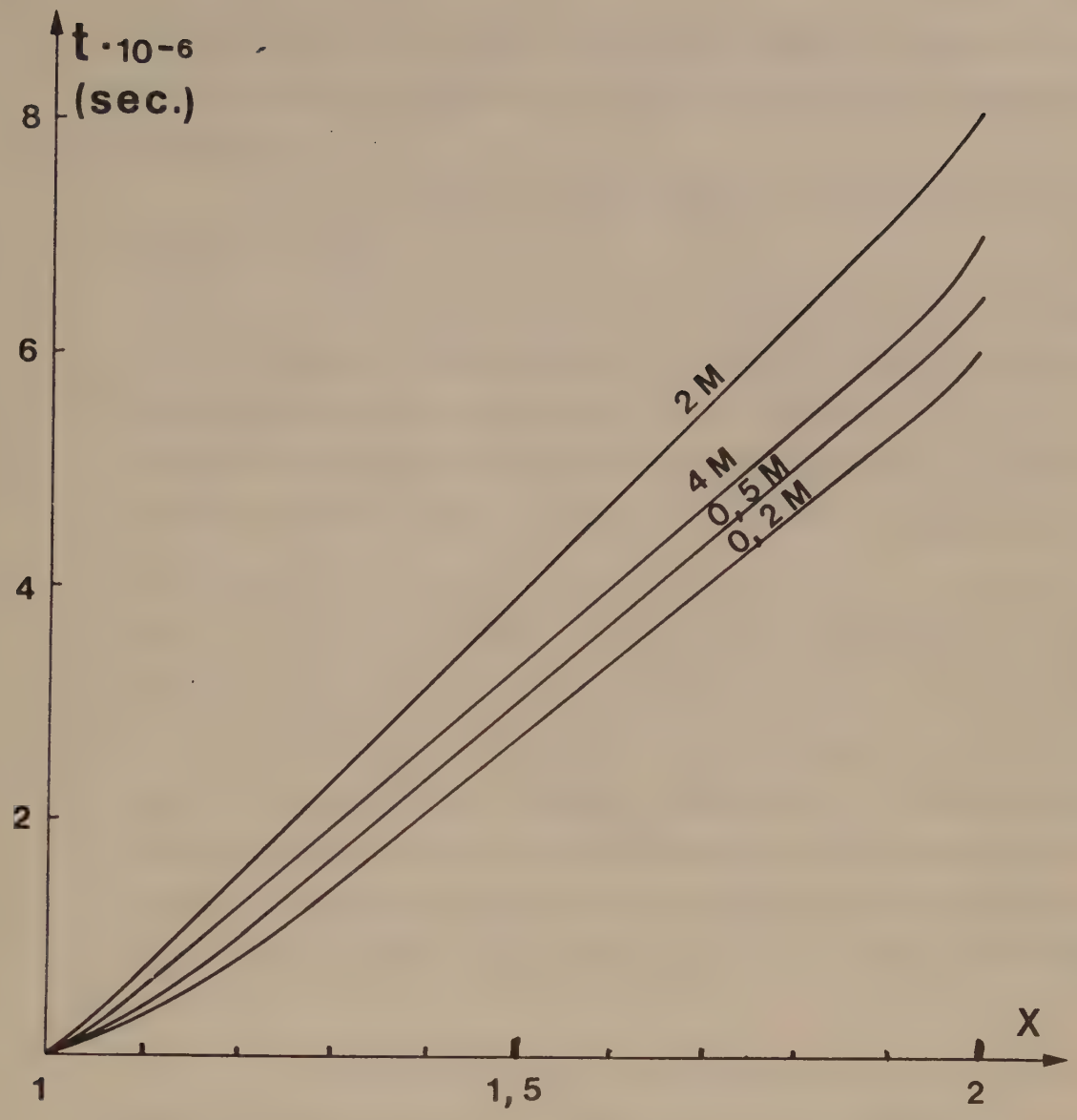



Figure 31

Absorption de $CO_2$ par des solutions de $K_2CO_3$

t = f ( x )

## XII - I - OBSERVATIONS RELATIVES A L'ENSEMBLE DU RESEAU CINETIQUE

1° - Sur la figure 26, on peut remarquer que le rayon de courbure du raccordement des deux branches de cinétique est d'autant plus petit que la concentration de KOH est plus élevée.

La comparaison entre le réseau cinétique et celui en pH permet d'expliquer ce fait :

Sur les courbes pH = f (x) l'équivalence de $K_2CO_3$ est plus marquée pour les solutions concentrées que pour les solutions diluées. Or, nous avons montré que le temps d'absorption pour la 1ère branche, était lié au pH , et par conséquent, la vitesse d'absorption au voisinage de x = 1 se modifiera d'autant plus vite que la variation du pH sera rapide. C'est ce que nous vérifions expérimentalement.

2° - Il ressort de la figure 31 que la solution M en $K_2CO_3$ ( KOH 2M) est la moins réactive, ce fait est particulièrement net dans la 2ème partie de la courbe cinétique. Nous retrouvons ici en partie, un résultat que plusieurs auteurs ont signalé [17][18][32] au delà d'une concentration en ion $OH^-$ ou en carbonate de l'ordre de 1, 5 à 2 N , on observe une diminution de la constante d'absorption. H.A. BLUM et ses élèves [32] attribuent ce phénomène à l'appauvrissement en $CO_2$ de la phase gazeuse au voisinage immédiat de la surface du liquide et à l'augmentation de la viscosité des solutions concentrées. Cependant, aucun chiffre n'est donné pour des concentrations supérieures à 2 M.

Le résultat de nos mesures montre que s'il existe bien une baisse de la réactivité pour une concentration initiale en KOH aux alentours de 2M (ou $K_2CO_3$ M), il n'en est plus de même au delà.

Nos expériences nous amènent donc à conclure que l'on observe seulement un minimum de réactivité pour cette valeur de la concentration de la solution .

# CHAPITRE XIII

## RESEAU pH = f ($CO_2$ absorbé)

### XIII - 1 - ETUDE DU RESEAU OBTENU

Le réseau que nous avons obtenu (figure 26 et tableaux 4 à 7), reproductible à 1 % près comme nous l'ont montré plusieurs expériences, fournit un certain nombre de résultats qualitatifs et quantitatifs sur le carbonate et l'hydrogènocarbonate de potassium.

Les courbes qui les constituent, ne représentent pas le titrage d'un acide tel qu'il est habituel de le considérer en général, la concentration totale des ions carbonates variant tout au long de l'expérience.

On pourrait cependant déduire de ce réseau les courbes "directes" de titrage de $HKCO_3$ en construisant le faisceau des points d'iso-concentrations en $CO_2$ dissous. Néanmoins, pour obtenir un nombre suffisant de valeurs pour ce tracé, le réseau expérimental devrait comporter un plus grand nombre de courbes d'absorption réalisées avec des concentrations de KOH plus rapprochées ( de 0,1 M en 0,1 M par exemple).

Sur la figure 26 on observe, très près de x = 1 , une inversion des courbes avec mise en évidence d'un point isohydrique dont les coordonnées sont :

$$pH_i = 11,50 \pm 0,05$$
$$x_i = 1,002 \pm 0,002$$

Sur la figure 32 nous avons représenté à plus grande échelle, la zone considérée montrant avec plus de netteté, les intersections des différentes courbes. A la précision avec laquelle, les mesures ont été faites (1 %), on peut bien affirmer l'existence d'un point unique qui marque la stoechiométrie de $K_2CO_3$ à $x = 1 \pm \varepsilon$

Nous vérifierons d'ailleurs page 100 par des mesures de dilution, la position des courbes les unes par rapport aux autres.

Le pH du point de concours, correspond à la valeur généralement admise dans la littérature pour les solutions de $K_2CO_3$ ( pH = 11,5).

Du fait de l'inversion du réseau, l'équivalence est d'autant plus marquée que la concentration est élevée.

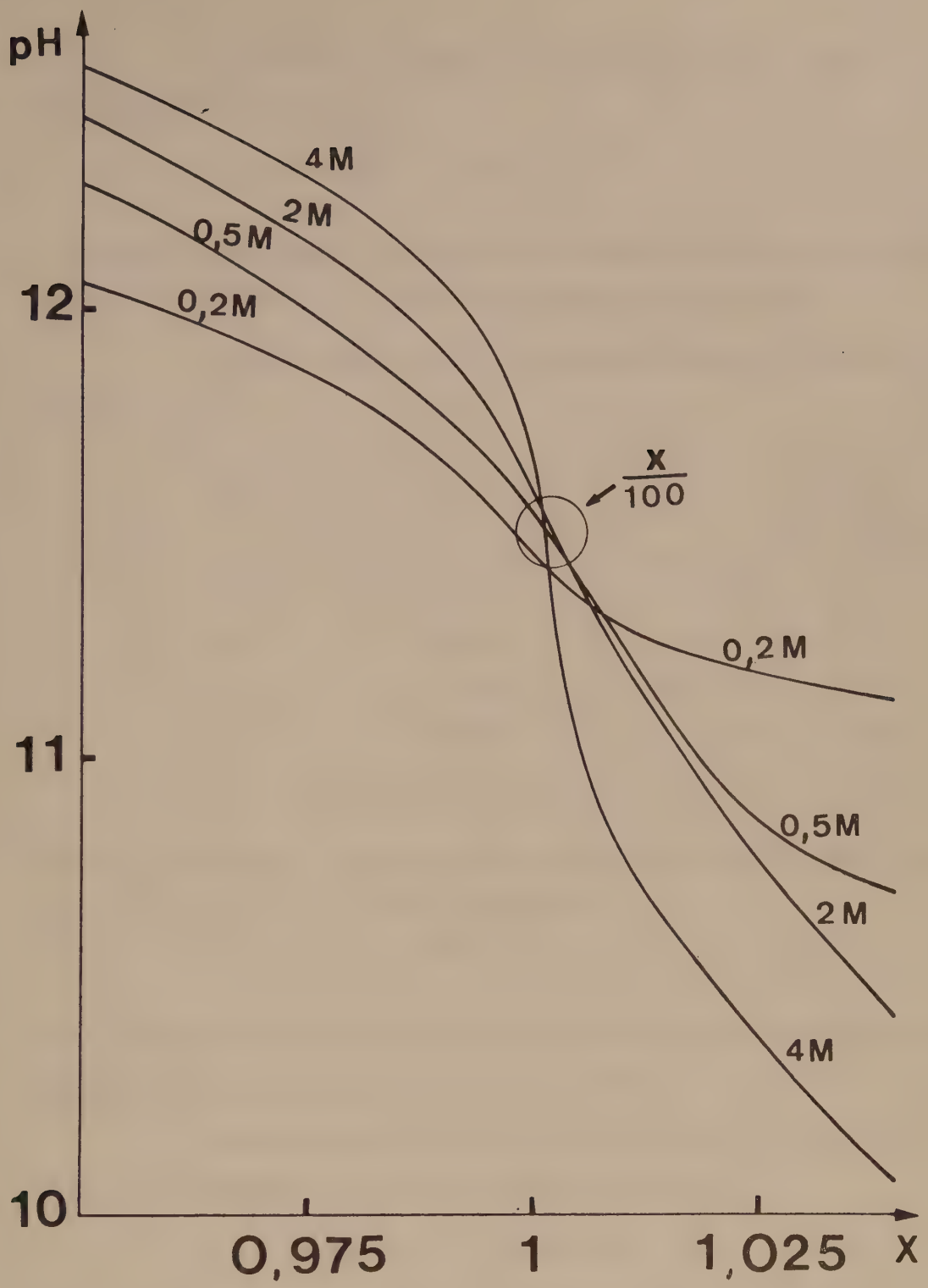



Figure 32

Absorption du $CO_2$ par KOH :
agrandissement de la portion du réseau expérimental
aux alentours de x = 1

Les résultats obtenus permettent également de calculer la constante expérimentale de l'équilibre :

$$HCO_3^- \overset{k_{12}}{\rightleftharpoons} CO_3^{2-} + H^+$$

en grossière approximation, l'on sait que le pK est déterminé par le pH du point où $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$, soit sur notre réseau pour x = 1, 33.

Pour les différentes concentrations initiales de KOH, on a les résultats suivants :

| KOH | - log $k_{12}$ | $k_{12}$ | $CO_2$ abs (moles/litre) |
|---|---|---|---|
| 4 M | 8, 746 | $1,8 \ 10^{-9}$ | 2, 66 |
| 2 M | 9, 162 | $6,9 \ 10^{-10}$ | 1, 33 |
| 0, 5 M | 9, 690 | $2,05.10^{-10}$ | 0, 333 |
| 0, 2 M | 10, 290 | $5,1. \ 10^{-11}$ | 0, 133 |

A titre de comparaison, indiquons que la constante thermodynamique la plus couramment fournie par les tables pour cette réaction est :

$$pH = 10.329 \qquad K_{12} = 4,80 \ . \ 10^{-11} \qquad [34]$$

Pour x = 2, on peut remarquer que l'équivalence de $HCO_3^-$ est plus marquée dans les solutions diluées que dans les solutions concentrées.

Cette particularité découle du fait qu'en solution aqueuse, la concentration en $H_2CO_3$ est toujours très faible à cause de la réaction.

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 \text{ dis} + H_2O$$

très favorable à la décomposition de l'acide carbonique. En conséquence, expérimentalement, cet acide apparait comme beaucoup plus faible qu'il ne l'est.

Depuis THIEL qui a étudié ce phénomène en 1913 [33], on distingue 2 valeurs pour la première constante de dissociation de l'acide carbonique [34] :

La constante "apparente" définie par :

$$K_{11a} = \frac{(H^+)\ (HCO_3^-)}{(CO_2)_{dis} + (H_2CO_3)} = 4,45.10^{-7} \quad \text{à } 25°$$

et la constante "vraie"

$$K_{11} = \frac{(H^+)\ (HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = 1,55 \cdot 10^{-4}$$

De ce fait, plus la solution est diluée, plus l'acide carbonique se comporte comme ayant une première acidité forte et donc plus son équivalence est accusée : c'est bien ce que nous observons .

Ainsi que l'a montré NAKHYAMA[35] en 1970, pour les carbonates de sodium, on doit admettre la présence d'ions complexes en solution aqueuse. La théorie du point isohydrique de CARPENI[36] et sa méthode de calcul devraient permettre de calculer les caractéristiques des formes existant dans le milieu. Malheureusement, la nécessité d'introduire la constante apparente et les données supplémentaires que cela oblige, rendent les calculs extrêmement complexes et alléatoires.

XIII - 2 - CONFIRMATION PAR DILUTION DU RESEAU pH = f ($CO_2$ abs)

Suivant la technique exposée au chapitre III, nous avons vérifié par dilution automatique, l'évolution du pH en trois points du réseau :

$x = 1$ , $x = 1,33$ et $x = 2$

Les solutions de base ont été préparées à partir de $K_2CO_3$ et de $HKCO_3$ "purissimes" MERK et d'eau bouillie dégazée. Les expériences ont eu lieu sous atmosphère d'azote "U" et n'ont commencé que lorsque la force électromotrice de la pile électrode de verre-calomel a conservé une valeur constante pendant 30 minutes à 0,5 mV près du potentiel indiqué par les courbes d'absorption (0,01 pH).

La sensibilité de l'enregistreur (1mV/cm) permet des mesures relatives de la force électromotrice avec une précision de 0,1 mV. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 9 et la figure [33] . Leur comparaison avec les valeurs obtenues par les courbes d'absorption du $CO_2$ montre une très bonne concordance des résultats obtenus par les deux méthodes.

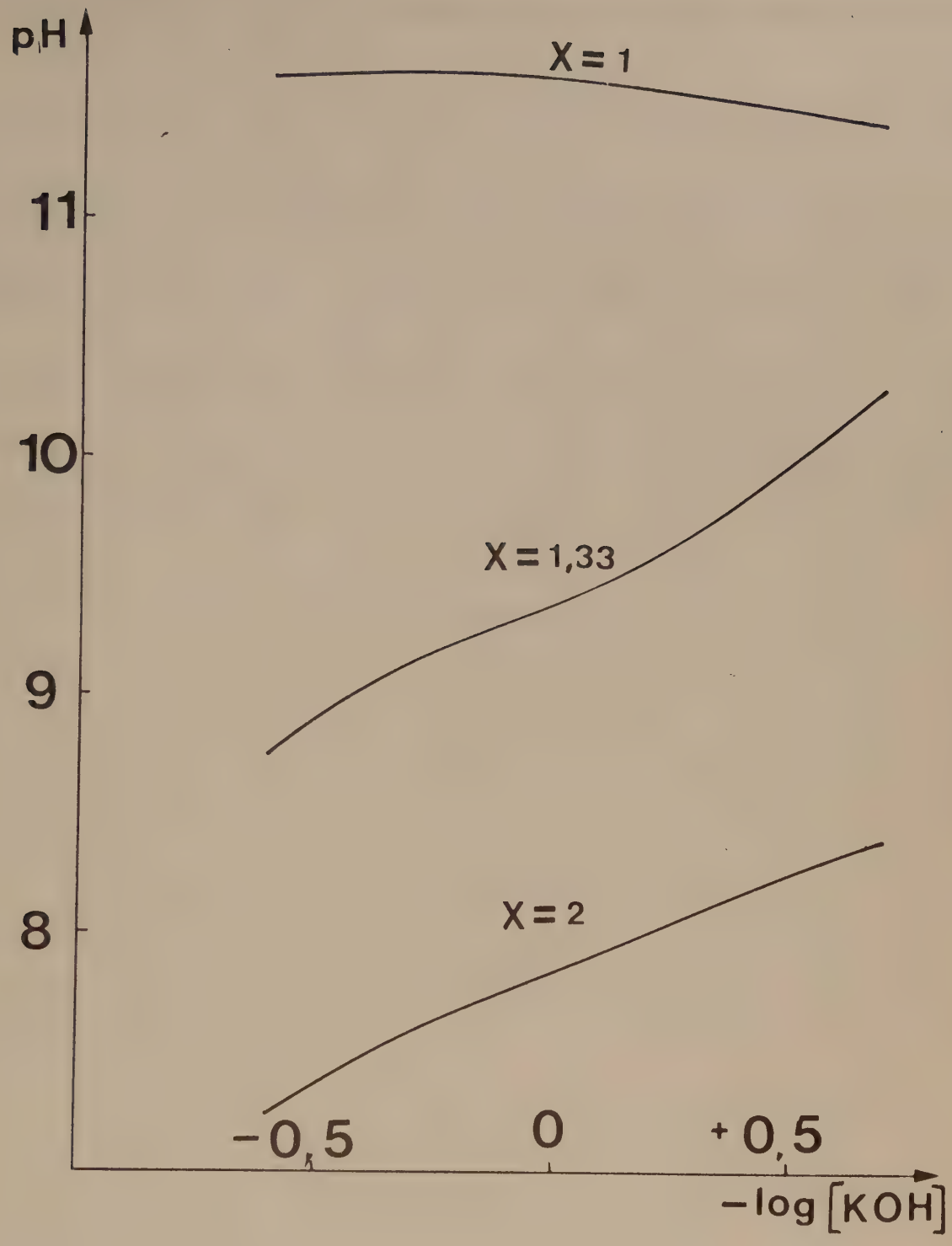



Figure 33

Dilution de KOH 4M par l'eau

pour 3 taux de carbonatation différents

## TABLEAU N° 9

COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES PAR DILUTION ET PAR RESEAU DE TITRAGE

| x | pH | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | KOH 4M | | 2 M | | 0,5 M | | 0,2 M | |
| | dil. | abs. | dil. | abs. | dil. | abs. | dil. | abs. |
| 1,00 | 11,610 | 11,600 | 11,630 | 11,620 | 11,555 | 11,550 | 11,470 | 11,450 |
| 1,33 | 8,748 | 8,746 | 9,160 | 9,162 | 9,695 | 9,690 | 10,305 | 10,290 |
| 2,00 | 7,250 | 7,245 | 7,588 | 7,576 | 8,104 | 8,093 | 8,40 | 8,47 |

## CRITIQUES

Le programmateur pour réactions par absorption de gaz est de création récente (1972).

Du fait du caractère éminemment évanescent des réactifs gazeux, la recherche de la reproductibilité des résultats et de leur fiabilité ont demandé de nombreuses mises au point.

La mise en marche d'une expérience quoique facile à réaliser demande une grande attention. En effet, dès que le liquide est mis en contact avec le gaz réactif, l'absorption qui se produit ne peut être arrêtée, aussi toute fausse manoeuvre est rédhibitoire..

D'autre part, les solutions très réactives comme les bases fortes peuvent absorber le gaz plus vite que l'inertie de l'appareil lui permet d'arriver. Il se produit alors une dépression dans le circuit entrainant une erreur dans la valeur du volume gazeux introduit à chaque cycle, ou ce qui est plus ennuyeux, l'aspiration des liquides contenus dans les vannes et dans le régulateur, ce qui entraine une assez grande perte de temps pour la remise en état ( démontage, lavage, séchage, remplissage essais

Pour, à la fois, mettre au point notre montage et établir notre confiance dans les résultats obtenus, nous avons choisi d'étudier l'absorption du gaz carbonique par des solutions de potasse de diverses concentrations, ainsi que nous l'avons exposé dans les chapitres précédents.

Sur les tableaux numériques et dans les calculs, nous avons donné les pH à 0, 002 près.

Ces valeurs n'ont qu'une signification relative : la finesse des enregistrements (lecture du 1/10 de mV) permet de justifier les calculs de pH à 2/1000 ; la régularité des tracés, d'autre part, autorise la prise en considération d' une telle précision,

Cependant, la comparaison des valeurs numériques correspondant à deux expériences identiques, montre que les données expérimentales sont reproductibles à $\pm$ 0, 01 pH.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les deux appareils que nous avons décrits dans cette thèse, représentent un ensemble d'instruments de recherche de grande précision.

La souplesse d'utilisation que nous avons cherchée à leur donner permet d'aborder l'étude de la plupart des réactions entre des liquides et entre des gaz et des liquides, dans une très grande gamme de concentrations et de volumes.

Le programmateur pour l'étude des réactions produites par l'addition d'un liquide, est une réalisation déjà ancienne, ses possibilités ont été longuement démontrées par les thèses et les publications qu'il a permis de faire.

Depuis la mise au point du prototype, des modifications de détails et de présentations font que ce matériel est toujours adapté aux progrés de la recherche.

L'exemplaire que nous avons décrit possède toutes les possibilités, et la souplesse prévues d'origine , en particulier 20 fonctions simples, indépendantes et l'inscription des résultats par timer électronique; il permet la commande facile d'un nombre suffisamment important de satellites pour pouvoir réaliser des essais très complexes avec insertion de sous programmes.

A titre d'illustration, nous donnons dans le texte :

1 ° - un exemple de microtitrage aller-retour, réalisé sur 30 mg de sérum albumine bovine et pour lequel ont été utilisés seulement 65, 71, $10^{-3}$ $cm^3$ de réactifs
et dont l'enregistrement comporte cependant 290 mesures.

2 ° - L'étude d'un équilibre lent à s'établir : l'étalonnage d'une électrode de verre dans des solutions concentrées de KOH.

3 ° - L'évolution avec le temps d'un titrage avec précipitation ($(UO_2)(NO_3)_2$ par NaOH, un tracé réalisé en 2 h. et un en 90 heures).

4 ° - L'évolution du pH par dilution de mélange carbonate-hydrogèno carbonate de potassium.

Cependant, conçu pour la mise en oeuvre d'expériences où interviennent exclusivement des liquides, ce programmateur permet difficilement l'exploration des réactions où l'un des corps à mettre en présence est à l'état gazeux.

Afin de combler ce hiatus, nous avons conçu et réalisé un appareillage qui puisse donner avec une aussi grande précision que le programmateur, l'enregistrement de données physico-chimiques relatives à des réactions gaz-liquides (ou gaz-solides)

La nature des phénomènes d'absorption nous a conduit à prévoir qu'il serait facile d'obtenir la cinétique du phénomène parallèlement aux modifications physico-chimiques du milieu réactionnel liquide.

L'ensemble entièrement original que nous avons mis au point, répond entièrement aux objectifs que nous nous étions fixés.

Afin de nous familiariser avec le fonctionnement de nôtre burette à gaz, et d'en étudier les possibilités, nous avons choisi de réaliser une série d'expériences sur l'absorption de $CO_2$ par des solutions aqueuses de KOH à diverses concentrations.

Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de tracer en même temps, la cinétique de l'absorption de $CO_2$ et l'évolution correlative du pH de la solution.

Aucune expérience analogue n'a été signalée dans la littérature. Les enregistrements réalisés sont d'une très grande définition, ( 3000 points pour l'absorption de $CO_2$ par 14, 61 $cm^3$ de KOH 4M).

Par l'étude des réseaux obtenus, nous avons montré qu'à elle seule la courbe cinétique pouvait être utilisée pour déterminer avec une très bonne précision les deux équivalences de l'acide carbonique . Ce résultat peut être utilisé pour réaliser le dosage des bases par des mesures cinétiques d'absorption de $CO_2$ . Il suffit au préalable d'effectuer un étalonnage avec une solution de titre connu afin de déterminer éxactement la quantité de gaz aborbé à chaque cycle .

Un dosage peut être réalisé en 2 à 3 heures avec une précision de 1 à 2 % .

Il est certain que de multiples autres utilisations peuvent être envisagées et développées pour notre burette à gaz , par exemple : l'étude de la précipitation sélective des carbonates , la formation de complexes, etc ...

Un autre résultat important peut être déduit du réseau cinétique et concernant l'ordre des réactions qui se produisent au cours de l'absorption du dioxyde de carbone. Nous avons pu vérifier qu'au dessus de pH= 11, 5 on se trouve en présence d'une réaction du pseudo -premier ordre , ce qui est en accord avec les résultats connus ; nous avons également mis en évidence l'influence de la force ionique .

Pour l'absorption de $CO_2$ dans des solutions de $K_2CO_3$ , les courbes que nous obtenons indiquent avec une trés grande netteté que l'on est constamment en présence d'une réaction du pseudo- ordre zéro , ce qui semblerait en contradiction avec la litterature , mais une étude attentive de nos conditions expérimentales montre que dans notre cas, on se trouve en presence d'un phénomène complexe dont la résultante globale a un ordre zéro .

Nous avons pu encore mettre en évidence sur ce réseau cinétique, aux alentours de l'équivalenee de $K_2CO_3$, un effet catalytique très net signalé par quelques auteurs [15],[16] .

Nous avons également pu vérifier le fait que pour des concentrations aux environs de 1, 5 à 2 M en KOH , l'absorption de $CO_2$ est moins vive, mais notre expérience avec KOH 4 M, montre que avec des concentrations beaucoup plus élevées, l'absorption redevient très forte. Cette constatation n'avait pas encore été faite .

Le réseau pH = f ($CO_2$ absorbé) inédit également sous la forme que nous avons obtenue, met en évidence d'une manière très nette les deux équivalences de $H_2CO_3$ et l'influence de la concentration sur celles-ci.

On remarque l'existence d'un point isohydrique à la stoechiomètrie de $K_2CO_3$.

Avec une bonne concordance avec la littérature, nous avons déterminé le pH de chacune des deux équivalences ainsi que le p.K expérimental de la deuxième acidité de $H_2CO_3$.

Afin de rendre possible toutes les expériences où peuvent intervenir des gaz (désorptions, pressions d'utilisation entre 0 et 2 bars), nous avons été amenés à intégrer dans l'environnement nécessaire au fonctionnement de notre appareillage, un ensemble régulateur de pression utilisant un manomètre à contact de notre conception .

La longueur des expériences ( de 1 à6 jours) et les milieux très alcalins ou nous opèrons, nous ont conduit à utiliser également un type de jonction liquide souple à gel de silice, et dont nous avons mis au point le procédé de fabrication.

Quoique abordées dans un simple but de vérification et de rodage, les expériences sur l'absorption du gaz carbonique nous ont permis non seulement de confirmer qualitativement de très nombreux résultats antérieurs, mais d'ébaucher également de nouvelles voies.

Nous sommes convaincus qu'un très vaste éventail de recherches est ouvert pour l'appareillage que nous venons de décrire particulièrement pour le programmateur, pour réactions gaz-liquide.

Nous avons indiqué le regain actuel d'intérêt pour les recherches sur l'absorption du $CO_2$ grâce à l'emploi de catalyseurs du type acides minéraux faibles .

Les méthodes d'études utilisées jusqu'ici sont longues et pénibles, elles font appel à un matériel très sophistiqué . La burette à gaz que nous avons concue est particuliérement adaptée pour ces recherches, chaque expérience pouvant englober toute une gamme de pH et de solutions .

Une autre utilisation, elle aussi pleine de promesses est l'étude de la formation des complexes carbonatés , tels ceux de l'uranium [37].

Des perfectionnements de notre appareillage ont déjà été envisagés comme par exemple l'emploi de capteurs de pression piézoélectriques de grande sensibilité pour améliorer la précision .

En terminant, nous voudrions insister sur le résultat qui nous parait le plus important et qui était le bût poursuivi : concevoir un ensemble automatique qui puisse être utile et réaliser des expériences sûres et précises car :

" Les théories passent mais les expériences demeurent "

Vu et permis d'imprimer
Marseille le 21 Novembre 1975
Le Président
F. BOREL

## BIBLIOGRAPHIE


1 G. CARPENI, G. DOUBLE, G. FERRONI, C. ROQUES, P. ASENSI, G. NGO NGOC, Electrochim. Acta, 1969, 14, 587.

2 W.D. TRADWELL, Trans. Far. Soc., 1935, 31, 297.

3 C.B. HURD, H.A. LETTERON, J. Phys. Chem., 1932, 36, 604.

4 W.D. TRADWELL, W. WIELAND, Helv. Chim. Acta, 1930, 13, 842.

5 H.L. DAVIS, K.D. HAY, J.A.C.S., 1939, 61, 1020.

6 R.W. SPENCER, A.B. MIDDLETON, R.C. MERRIL, Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 1129.

7 J. MAC BAIN, J.A.C.S. 1912, 101, 814.

8 R. BRINKMAN, R. MARGARIA, F.J.W. ROUGHTON, Phil. Trans. Roy. Soc. of London 1934, A 232, 65.

9 D.M. KERN, J. Chem. Educ. 1960, 37, 14.

10 B.R.W. PINSENT, F.J.W. ROUGHTON, Trans. Far. Soc. 1951, 47, 263.

11 D.W. VAN KREVELEN, P.J. HOFTIJZE, Chem. Eng. Progress 1948, 45, 677.

12 P.V. DANCKWERTS, Trans. Far. Soc. 1950, 46, 300.

13 R. POHORECKI, Inzynier Chem. 1972, 2, 383.

14 W. PASIUK - BRONIKOWSKA, Bull. Acad. Pol. Sci., Sci. Chim., 1972, 20, N° 2, 183.

15 B.F. DODGE, C.S. COMSTOCK, Ind. Eng. Chem. 1937, 29, 520.

16 I.G. PLIT Zhur. Priklad Khim., 1958, 31, 186.

17 F. GOODRIDGE, M.D. TAYLOR, Trans. Far. Soc. 1963, 59, 2968.

18 A.L. SHRIER, P.V. DANCKWERTS, Ind. Eng. Chem. 1969, 8, 415.

19 L.A. MOCHALOVA, M. KISHINEVSKIJ, Zhur. Priklad Khim., 1956, 29, 156.

20 A. GIANETTO, P. DEMALDE, Annali di Chimica, 1963, 53, 493.

21 F.J. ROUGHTON, V. BOOTH, Biochem. J., 1938, 32, 2049.

22 K. DALZIEL Bioch. J. 1953, 55, 79 .

23 F.J. ROUGHTON J. A. C. S., 1941 , 63 , 2930 .

24 G. SCHWARTZENBACH , Helv. Chim. Acta , 1957, 40 , 907 .

25 G. DOUBLE Brevet France N° 1 . 183 449

26 K. ONDA , KOBAYASHI , NAGASE J. Chem. Soc. Jap. Indust. Chem. Sect. I967, 70 N°8 , 1967 .

27 J.W. PAYNE , B.F. DODGE , Ind.Eng. Chem. 1932, 24 , 630 .

28 C.S. COMSTOCK , B.F. DODGE , Ind.Eng. Chim. 1937 , 29 , 520 .

29 G. FERRONI Thése , Université de Provence 1974 .

30 B. PINSENT , L. PEARSON , F.J. ROUGHTON , Trans. Far. Soc. 1956, 52 , 1512 .

31 P.V. DANCKWERTS , M.M. SHARMA , Ind. Chem. Engrs Rev. Series, The Chemical Engeneer , C E ,1966, 244 . ( cf. réf. 13 )

32 H.A. BLUM , L.F. STUTZMAN , W.S. DODDS , Ind. Eng. Chem. 1952 , 44 , 2969 .

33 A. THIEL , Ber. , 1913, 46 , 241 .

34 Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution. I.U.P.A.C ed. Butterworths 1969 .

35 F.S. NAKAYAMA , J. Phys. Chem. 1970, 74, 2726 .

36 G. CARPENI , J. Chim. Phys. 1969, 66 , 327 .

37 PONGI NZITA KIKHELA , Rapport de D.E.A. de Chimie Minérale , Universitté de Provence 1975 .